PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 6 — 15. März 1928 — Redaktionsschluß für Nr. 8 am 10. April 1928 — 29. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

K. W. F. Kohlrausch, Studien zur radioaktiven Strahlung. S. 153.

H. Schmick und R. Seeliger, Studien über den Mechanismus des Lichtbogens. S. 168.

J. W. Williams, Die Anwendung der Debyeschen Dipoltheorie auf binäre Flüssigkeitsgemische. S. 174.

A. Schükarew, Ein Versuch der Ableitung des Maxwellschen Verteilungsgesetzes auf thermodynamischem Wege. S. 181.

Besprechungen:

M. Lindow, Numerische Infinitesimalrechnung. S. 183.

F. Prášil, Technische Hydrodynamik. S. 183.

A. Haas, Atomtheorie in elementarer Darstellung. S. 183.

J. Salpeter, Einführung in die höhere Mathematik. S. 183.

M. Pasch, Vorlesungen über neuere Geometrie. S. 184.

A. Föppl, Vorlesungen über technische Mechanik. S. 184.

W. König, Grundzüge der Meteorologie. S. 184.

Personalien. S. 184.

Gesuche. S. 184.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Studien zur radioaktiven Strahlung.

Von K. W. F. Kohlrausch.

1. Bekanntlich geben schnellbewegte α- und β-Teilchen bei Durchdringung der Materie bzw. Durchquerung der materiellen Atome ein Mittel an die Hand, das Atominnere wie mit einer Sonde zu untersuchen. Insbesondere eine Seite der dabei auftretenden Erscheinungen, nämlich die Einzelstreuung und zwar hauptsächlich die der α-Teilchen, gehört zu den Erfahrungsgrundlagen, auf denen die Vorstellungen über den Bau des Atomes, speziell des Rutherfordschen Atommodells beruhen. Eine andere Seite der Erscheinungen dagegen, nämlich die Energieverluste und der damit zusammenhängende Begriff der Reichweite einerseits und die Verwendung eines Teiles dieser Energie zur Ionisierung andererseits, wurde bisher dem eingangs erwähnten Endzweck der Korpuskularstrahlungsforschung nur zögernd zugeführt. P. Lenard, unstreitig der beste Kenner der Kathodenstrahlerscheinungen, lehnt es z. B. rundweg ab, den induktiven Weg zu beschreiten bzw. seine Berechtigung anzuerkennen. Und in den Darstellungen der an α- und β-Teilchen gemachten Erfahrungen findet man häufig, daß die heutigen Vorstellungen über die Wechselwirkung zwischen bewegtem Teilchen und Atom nicht einmal als ordnendes Prinzip verwendet werden.

Dies ist umso verwunderlicher, als in der Bohrschen Theorie der Geschwindigkeitsverluste und Ionisierung, die sehr häufig zitiert, aber recht selten verwendet wird, ein Instrument gegeben ist, mit dessen Hilfe man nicht nur die sehr vielseitigen Erscheinungsformen vom einheitlichen Standpunkt übersehen, sondern auch manche abseits stehende Erfahrung als logische Folge des einheitlichen Grundgedankens erklären kann. Es hat den Anschein, als ob die unhandliche Form und die im ersten Augenblick abschreckende Kompliziertheit der Bohrschen Aussagen daran schuld seien, daß ihnen nicht jene Stellung eingeräumt wurde, die ihnen, wie das folgende zeigen soll, ihrer Verwendbarkeit nach zukommt; Bohr[1]) selbst hat seine Formeln nur relativ und stichprobenweise an der Erfahrung geprüft.

Es kann nicht der Zweck dieser Schrift sein, die oft sehr schwierigen theoretischen Überlegungen Bohrs in extenso wiederzugeben; außer auf die Originalarbeit sei diesbezüglich verwiesen auf die Berichte von R. Seeliger[2]) und W. Bothe[3]), ferner auf den Artikel Laues im Marxschen Handbuch der Radiologie, Bd. VI, p. 54ff., sowie auf die Bothesche Darstellung im Handb. d. Physik, Bd. XIV, p. 1ff. Im Folgenden werden in zwei Teilen einerseits die Geschwindigkeitsverluste bzw. Reichweite, Luftäquivalent, Bremsvermögen usw., andererseits die Ionisation bei α- und β-Strahlen behandelt.

I. Die Energieverluste beim Durchgang durch Materie.

2. Die Bohrsche Theorie der Geschwindigkeitsverluste.

Die weiters verwendeten Buchstaben mögen folgende Bedeutung haben. μ, e seien Ruhmasse und Ladung des Elektrons; m, q, v Masse, Ladung und Geschwindigkeit des bewegten

1) N. Bohr, Phil. Mag. **25**, 10, 1913; **30**, 581, 1915.
2) R. Seeliger, Jahrb. d. Rad. u. El. **16**, 19, 1919
3) W. Bothe, Jahrb. d. Rad. u. E l. **20**, 46, 1923

Teilchens. L' sei die Zahl der Atome im cm³, L die Zahl im Mol; N sei die Atomnummer und zugleich die Zahl der Hüllenelektronen des Atomes. Wenn dann D die Dichte und A das Atomgewicht der durchquerten Materie bedeutet, so ist die Zahl der Elektronen im cm³ gegeben durch $\frac{LDN}{A}$. Als Zahlenwerte werden im weiteren verwendet: $e = 4{,}774 \cdot 10^{-10}$ st. E.; $\mu = 9{,}03 \cdot 10^{-28}$ g; $L = 6{,}06 \cdot 10^{23}$; Lichtgeschwindigkeit $c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/sec, Masse des α-Teilchens $m_\alpha = 6{,}60 \cdot 10^{-24}$ g; seine Ladung $q_\alpha = 2e$. Plancksches Wirkungsquantum $h = 6{,}55 \cdot 10^{-27}$ Erg. sec.

Die Theorie der Geschwindigkeitsverluste ist bekanntlich die Theorie der Wechselwirkung zwischen bewegtem Teilchen und Hüllenelektron. Der Atomkern bleibt im allgemeinen aus dem Spiel. Würde das bewegte Teilchen, wenn keine Ablenkung einträte, am ruhend gedachten Hüllenelektron in der Entfernung p (Stoßparameter) vorbeigehen, so würde das Elektron die Energie E übernehmen, die im Falle von z. B. Coulombschen Kraftfeldern gegeben ist durch:

$$E = \frac{2}{\mu}\left(\frac{e \cdot q}{v}\right)^2 \frac{1}{\lambda^2 + p^2}, \quad \text{wenn} \quad \lambda = \left(\frac{eq}{v^2}\right)\frac{m+\mu}{m\mu}. \tag{1}$$

Die maximal übertragbare Energie ($p = 0$) wäre somit

$$E_0 = \frac{2m^2\mu}{(m+\mu)^2} \cdot v^2. \tag{1a}$$

Die Wahrscheinlichkeit, an einem Elektron in der Entfernung zwischen p und $p + dp$ vorbeizukommen ist proportional mit $2\pi p\,dp$ und da auf der Strecke dx insgesamt $L'N\,dx$ liegen, so wird die für eine Energieabgabe der Größe (1) günstige Trefferfläche $2\pi p\,dp \cdot L'N\,dx$.

Die Integration über alle möglichen Werte von p liefert den mittleren Energieverlust eines Teilchens auf der Strecke dx zu

$$\frac{dE}{dx} = 2\pi L'N \int E \cdot p\,dp. \tag{2}$$

Ohne auf die Schwierigkeiten dieser Integration einzugehen, sei unter Hinweis auf die oben zitierte Literatur das Bohrsche Ergebnis hingeschrieben:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi L' q^2 e^2}{\mu v^2} \sum^{N} \lg \frac{1{,}123 v^3 \mu m}{2\pi \nu q e (\mu + m)} \tag{3}$$

Darin bedeutet ν die Eigenfrequenz des Elektrons; die Formel gilt nur unter der Voraussetzung, daß die Dauer der Wechselwirkung zwischen Teilchen und Elektron klein ist gegen die Schwingungsperiode $\frac{1}{\nu}$. Bei α-Teilchen von der Geschwindigkeit $v = 2 \cdot 10^9$ cm/sec rechnet Bohr, daß Gl. (3) noch anwendbar ist für Durchquerungen von Atomen mit $N < 10$, bei β-Teilchen mit $\nu = 2{,}10^{10}$ cm/sec für $N < 100$.

Im Falle von α-Teilchen wird $E_\alpha = \frac{m_\alpha v^2}{2}$, $q_\alpha = 2e$, $m_\alpha \gg \mu$ und man erhält:

$$v^3 \frac{dv}{dx} = C_\alpha \frac{DN}{A}\left[\lg v^3 - \frac{1}{N}\sum \lg \nu + K_\alpha\right] = C_\alpha \frac{DN}{A} \cdot S_\alpha, \quad \text{wenn} \quad C_\alpha = \frac{16\pi e^4 L}{m_\alpha \mu} = 2{,}66 \cdot 10^{38};\ K_\alpha = \lg \frac{1{,}123\mu}{4\pi e^2} = -21{,}76. \tag{4}$$

Im Falle von β-Teilchen ($v = \beta c$; $q_\beta = e$; $m_\beta = \mu$) ergeben sich einerseits durch ihre Massenveränderlichkeit, andererseits durch ihre große Geschwindigkeit Komplikationen, denen Bohr durch Überlegungen gerecht wird, die an Stelle von (3) die folgende Formel ergeben:

$$\frac{dE_\beta}{dx} = \frac{2\pi e^4}{\mu}\frac{L'N}{v^2}\sum^{N}\frac{1}{N}\left[\lg \frac{1{,}123^2 L'N dx}{4\pi \nu^2}\frac{v^2}{1-\beta^2} - \beta^2\right]. \tag{5}$$

Der Geschwindigkeitsverlust ergibt sich dann unter Berücksichtigung von $E_\beta = \mu c^2\left[\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1\right]$ und $\frac{dE}{dx} = \frac{dE}{d\beta}\cdot\frac{d\beta}{dx}$ zu:

$$\frac{d\beta}{dx} = C_\beta \frac{DN}{A}\cdot\frac{(1-\beta^2)^{3/2}}{\beta^3}\left[\left(\lg\frac{v^2}{1-\beta^2} - \beta^2\right) - \frac{2}{N}\sum \lg \nu + K_\beta\right] = C_\beta \frac{DN}{A}\frac{(1-\beta^2)^{3/2}}{\beta^3}\cdot S_\beta,$$

$$\text{wenn } C_\beta = \frac{2\pi e^4 L}{\mu^2 c^4} = 0{,}30;\ K_\beta = \lg\frac{1{,}123^2}{4\pi} L'N dx. \tag{5a}$$

Wird vom Experiment nicht die Teilchengeschwindigkeit selbst, sondern der Krümmungsradius ϱ der Teilchenbahn im homogenen transversalen Magnetfeld H gegeben, so ergibt sich aus

$$H\varrho = \frac{\mu c^2}{e}\frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}} \quad \text{und} \quad d(H\varrho) = \frac{\mu c^2}{e}(1-\beta^2)^{-\frac{3}{2}}d\beta;$$

$$\frac{d(H\varrho)}{dx} = C'_\beta \frac{DN}{A}\cdot\frac{1}{\beta^3}S_\beta, \tag{5b}$$

wenn $$C'_\beta = \frac{2\pi e^3 L}{\mu c^2} = 509{,}7 .$$

Diese Bohrschen Formeln (3) bis (5b) enthalten alle in der Summe S den Ausdruck $\frac{1}{N}\Sigma \lg \nu$, der ein zwar äußerliches, aber anscheinend wesentliches Hindernis für die praktische Anwendung dieser sowie der ähnlich gebauten Ionisationstheorie bildete. Ersetzt man ν, das in der Bohrschen Theorie die Bedeutung einer Eigenfrequenz im Sinne der klassischen Dispersionstheorie hat, unter Zugrundelegung des Bohrschen Atommodelles und mit Rücksicht auf den Charakter der zu beschreibenden Erscheinung (Energieaufnahme durch das Atom im Normalzustand) durch die Absorptionsgrenzfrequenz, so läßt sich dieser Ausdruck quantitativ auswerten: Bedeutet $R = \frac{2\pi^2\mu e^4}{h^3} = 3{,}27\cdot 10^{15}\,\mathrm{sec}^{-1}$ die Rydbergfrequenz und k die Hauptquantenzahl, so ist die Grenzfrequenz gegeben durch

$$\nu = R\frac{N^2}{k^2}.$$

Wenn man in erster Näherung — der Erfolg derselben muß zeigen, ob ein verfeinertes Vorgehen zweckmäßig ist — alle Nebenquantenbahnen gleichartig behandelt und von Tauchbahnen und Abschirmung absieht, so wird:

$$\frac{1}{N}\Sigma \lg \nu = \lg R + 2\lg N - \frac{2}{N}\Sigma \lg k .$$

Z. B. wird für Argon mit 2 Elektronen in der K-Schale ($k=1$) und 8facher Besetzung der L ($k=2$) und M-Schale ($k=3$)

$$\Sigma \lg k = 2\lg 1 + 8\lg 2 + 8\lg 3$$

und

$$\frac{1}{N}\Sigma \lg \nu = 39{,}9 .$$

Für A ergäbe sich z. B. der Wert 39,6, während Bohr auf indirektem Wege aus dem Experiment den Wert 39,0 ableitet. Für eine Anzahl von passend gewählten Repräsentanten — hier waren es die Edelgase — kann $\frac{1}{N}\Sigma \lg \nu$ leicht berechnet werden; als $f(N)$ graphisch aufgetragen erhält man die in Fig. 1 wiedergegebene und für Interpolation an beliebigen N-Stellen zu verwendende Kurve.

Für die praktische Verwendung ist es lohnend, auch für die andern in der Summe S

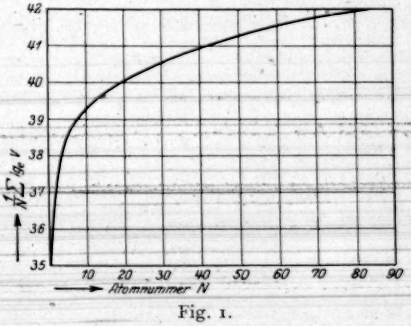


Fig. 1.

$\frac{1}{N}\Sigma \lg \nu$ als $f(N)$.

vorkommenden Größen, wie z. B. K_β oder $\lg\left(\frac{v^2}{1-\beta^2}-\beta^2\right)$ usw. Kurven anzulegen, so daß der zu den Versuchsverhältnissen gehörige Wert S leicht und schnell zusammengesetzt werden kann.

3. Die Geschwindigkeitsverluste der α-Strahlen.

Den Vergleich zwischen Erfahrung und Theorie kann man durchführen, entweder indem man Gl. (4) integriert und jene Schichtdicke x berechnet, die die gegebene Anfangsgeschwindigkeit v_0 auf den Wert v herabsetzt, oder indem man Gl. (4) selbst verwendet. Letzterer Weg erscheint übersichtlicher und bequemer. Führt man statt v die Variable $u = \frac{v}{v_0}$ ein, so schreibt sich Gl. (4) in der Form:

$$u^3\frac{du}{dx} = C_1 \lg u + C_2$$

$$C_1 = \frac{3C_\alpha}{v_0^4}\cdot\frac{DN}{A}; \tag{4a}$$

$$C_2 = \frac{C_1}{3}\left[\lg v_0^3 - \frac{1}{N}\Sigma \lg \nu + K_\alpha\right] = \frac{C_1}{3}S_\alpha^0.$$

E. Marsden und T. S. Taylor[1]) beobachteten die Änderung der magnetischen Ablenk-

1) E. Marsden u. T. S. Taylor, Proc. Roy. Soc. **88**, 443, 1913.

barkeit von α-Teilchen (RaC'), die durch Einschalten von materiellen Schichten (Luft, Al, Cu, Au) in den Weg der Teilchen bewirkt wurde, und berechneten hieraus jene „reduzierte" Schichtdicke $D \cdot x$ (in g cm^{-2}), die die Anfangsgeschwindigkeit auf den Bruchteil u herabsetzt. Aus dem von ihnen mitgeteilten Zahlenmaterial wurde $u^3 \frac{du}{d(Dx)}$ ermittelt und als Funktion von $\log_{10} u$ aufgetragen; obwohl ein Blick auf Fig. 2 zeigt, daß durch die bei diesem Vorgehen nötigen Differenzbildungen die Genauigkeit der experimentellen Angaben überbeansprucht ist, so ist

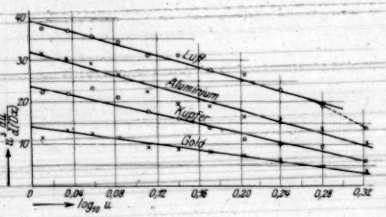


Fig. 2.
Vergleich der Beobachtungen von Marsden-Taylor mit Gl. (4a).

doch die Einordnung der Beobachtungspunkte in gerade Linien zweifelsfrei und bis zu höheren Atomnummern und größeren Geschwindigkeiten gewährleistet, als nach dem Gültigkeitsbereich der Theorie zunächst zu erwarten wäre. Nach Gl. (4a) gibt der Schnittpunkt mit der Ordinatenachse $\frac{C_2}{D}$, die Neigung $\frac{1}{\log e} \cdot \frac{C_1}{D}$, zwei Größen, die von der Theorie dem Absolutwert nach vorausgesagt und auf die weiter oben geschilderte Art auch berechnet werden können. Die Ausführung ermöglicht den folgenden Vergleich mit der Erfahrung:

		Luft	Al	Cu	Au
C_1	nach Gl. (4a)	29,2	28,1	26,6	23,4
D	nach Fig. 2	31,0	30,6	24,5	15
C_2	nach Gl. (4a)	38,0	28,1	18,7	7
D	nach Fig. 2	39,5	31,9	23,7	14,2

Dabei wurde Luft mit dem fiktiven Atomgewicht 14,4 bzw. mit der Ordnungszahl 7,2 (75 Proz. N_2 mit $N = 7$; 25 Proz. O_2 mit $N = 8$) eingesetzt. Innerhalb des Gültigkeitsbereiches der Bohrschen Überlegungen sind also die Aussagen der Theorie quantitativ mit der Erfahrung vereinbar; sogar noch bei Cu mit $N = 29$ stimmen die Größenordnungen und erst bei $N = 79$ werden die erwarteten Abweichungen kräftig.

Eine zweite Probe erhält man durch Verwertung neuerer Beobachtungen von S. Rosenblum[1]), der ebenfalls die magnetische Steifigkeit der Bahnen von α-Teilchen (ThC') nach Durchgang durch Metallfolien bestimmt. Er stellt in seiner zweiten Arbeit die Versuchsergebnisse dar durch:

$$D \cdot x = K_R \left(n - \frac{n^2}{10^2} + 35{,}5 \frac{n^3}{10^6} \right)$$

worin K_R eine Materialkonstante und $n = 100\ (1 - u)$ bedeutet. Eine ganz analoge Formel wurde bereits viele Jahre früher von L. Flamm[2]) durch Anwendung der Grundsätze der Fehler- und Ausgleichsrechnung als optimale Darstellung der Messungen von H. Geiger[3]) bzw. Marsden und Taylor (l. c.) abgeleitet. Wird als Variable u eingeführt, so erhält man daraus

$$D \cdot x = 100 K_R [u - u^2 + 0{,}355 (1 - u)^3]. \quad (6)$$

Für die Kurvenneigung im Ursprung ergibt sich daraus

$$\left(\frac{du}{d(Dx)} \right)_{u=1} = \frac{1}{100 K_R}.$$

Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß Rosenblum die Variable $D \cdot x$ in mg/cm^2 angibt, folgt als Zusammenhang mit der Konstante C_2 der Gl. (4a):

$$\frac{10}{K_R} = \frac{C_2}{D} \text{ oder } K_R = \frac{30 D}{C_1 \cdot S_\alpha^0}.$$

In Tabelle I sind einige der zur Berechnung von $\frac{D}{C_2}$ nötigen Zahlenwerte angeführt und das Ergebnis der Rechnung (vorletzte Zeile) den experimentellen Werten Rosenblums (letzte Zeile) gegenübergestellt. Man sieht, daß man — natürlich immer innerhalb des Geltungsbereiches der Theorie, d. i. also für die niederen Atomnummern — eine Übereinstimmung erhält, die angesichts der schematisierenden Berechnung auch quantitativ zunächst völlig hinreicht.

Verwiesen sei in diesem Zusammenhang auf die Zeilen 2 und 3 der Tabelle I; diese zeigen, daß in der Summe S_α^0 (Gl. (4a)) die negativen Glieder, d. i. $\frac{1}{N} \sum \lg \nu$ und K_α, zusammengenommen nahezu den gleichen Wert haben wie die hier vorkommenden Größenordnungen des positiven Gliedes $\lg v_0^3$. Daher wird S_α^0 klein und es wird die Art der Auswertung von $\sum \lg \nu$, also die Art der gewählten Schematisierung von eini-

1) S. Rosenblum, C. R. **183**, 198, 1926; **185**, 851, 1927.

2) L. Flamm, Elster-Geitel-Festschrift S. 601, 1915; L. Flamm u. R. Schumann, Ann. d. Phys. (4), **50**, 655, 1916.

3) H. Geiger, Proc. Roy. Soc. A **83**, 505, 1910.

Tabelle I.

Vergleich zwischen dem theoretisch zu erwartenden und dem experimentell gefundenen Wert der Rosenblumschen Konstanten K_R.

Material	*Li*	*Al*	*Fe*	*Ni*	*Cu*	*Pd*	*Ag*	*Cd*	*Sn*	*Pt*	*Au*	*Pb*
Atomnummer N .	3	13	26	28	29	46	47	48	50	78	79	82
$\frac{I}{N}\sum \lg \nu$	37,75	39,53	40,37	40,47	40,52	41,18	41,22	41,25	41,30	41,89	41,91	41,93
S_α^0	4,86	3,08	2,23	2,14	2,09	1,43	1,39	1,36	1,31	0,72	0,70	0,68
K_R berechnet .	0,25	0,35	0,49	0,50	0,54	0,83	0,85	0,88	0,93	1,79	1,84	1,91
K_R beobachtet .	0,277	0,393	0,505	0,525	0,545	0,711	0,703	0,711	0,729	0,99	0,98	0,985

gem Einfluß auf das Resultat. Man wird daher erwarten, daß durch Annäherung an die tatsächlichen Verhältnisse (Tauchbahnen, Abschirmung, Elektronenbewegung, eventuell Einführung der experimentellen Absorptionsgrenzen) durch Verbesserung der Berechnungsgrundlagen eine merkliche Verbesserung in der Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt werden könnte.

4. Reichweite und Bremsvermögen der α-Strahlen.

Da die Bohrsche Formel (4) oder (4a) für die Geschwindigkeitsverluste bei kleinen Werten von v bzw. u gemäß den Voraussetzungen der Ableitung nicht verwendet werden darf und ihre Aussagen den physikalischen Sinn verlieren, so darf aus ihnen auch nicht die Reichweite R, d. i. jener Wert von x, der u oder v auf Null herabsetzt, durch Integration gewonnen werden. Hat man aber einmal erkannt, daß diese Formeln für große Werte von v anwendbar sind, dann kann man durch eine Anleihe bei der Erfahrung die Theorie wenigstens zu relativen Aussagen über die Reichweiten heranziehen.

Wenn sich nach Flamm und Rosenblum die Geschwindigkeitsverluste entsprechend der Gl. (6) darstellen lassen durch

$$x = c_1 [u - u^2 + c_2 (1 - u)^3],$$

dann ist einerseits die Neigung im Ursprung

$$\left|\frac{du}{dx}\right|_{u=1} = \frac{1}{c_1},$$

andererseits die Reichweite R

$$x|_{u=0} = R = c_1 c_2,$$

also

$$R = \frac{c_2}{\left|\frac{du}{dx}\right|_{u=1}}.$$

Ersetzt man den Nenner aus der Bohrschen Gleichung (4a), so ergibt sich als halbtheoretische Reichweitenformel

$$R = \frac{c_2}{C_2} = c_2 \frac{A}{DN} \frac{v_0^4}{C_a S_a''}, \qquad (7)$$

in der c_2 aus dem Experiment zu entnehmen ist. Rosenblum findet $c_2 = 0{,}355$, gibt aber an, daß die Genauigkeit der Bestimmung zu wünschen übrig läßt. Hier soll daher c_2 aus dem am besten bekannten Wertepaar für RaC', nämlich $R = 6{,}97$ cm in Luft von 760 mm und 15^0 bei einer Anfangsgeschwindigkeit von $v_0 = 1{,}922 \cdot 10^{29}$ cm/sec bestimmt werden. Da für Luft $C_2 = 4{,}22 \cdot 10^{-2}$ wird, erhält man $c_2 = 0{,}293$.

Als „Luftäquivalent" pflegt man jene Luft-Schichtdicke x zu bezeichnen, die die Anfangsgeschwindigkeit eines α-Teilchens auf denselben Bruchteil u herabsetzt, wie die Schichtdicke x' eines beliebigen Materiales. Aus (4a) sowohl wie aus (7) ergibt sich

$$\frac{x}{x'} = \frac{\frac{D'N'}{A'} \cdot \left(S_\alpha^0\right)'}{\frac{DN}{A} \cdot S_\alpha^0}. \qquad (8)$$

Als „Bremsvermögen" s bezeichnet man das Verhältnis:

$$s = \frac{\frac{D}{A} \cdot x}{\frac{D'}{A'} \cdot x'}$$

d. i. also das Verhältnis jener Zahl von Atomen in den beiden Substanzen, deren Durchquerung zur gleichen Geschwindigkeitsverminderung führt. Hierfür ergibt sich nach (8)

$$s = \frac{N' \left(S_\alpha^0\right)'}{N S_\alpha^0}, \qquad (9)$$

wobei die nicht gestrichelten Symbole für die Bezugssubstanz, als welche Luft oder wohl auch Sauerstoff genommen werden, gelten.

Hat man es im beobachteten Material nicht mit Atomen, sondern mit mehr oder weniger kompliziert zusammengesetzten Molekülen zu tun, so wird, insofern man den Elektronen im Molekül noch die gleiche Schwingungsfähigkeit zuschreiben und damit die molekulare Bindung

vernachlässigen kann oder will, zu erwarten sein, daß wegen der durch das Summenzeichen in Gleichung (3) symbolisierten Additivität der Elektronenwirkungen innerhalb des Atomes die Wirkungen der im Molekül vereinigten Atomelektronen ebenfalls durch Summierung gefunden werden müssen. In bezug auf das Bremsvermögen zeigt dann eine einfache Überlegung: Besteht ein Molekül aus z' Atomen der Art X' mit N' Elektronen und zugehörigem Wert $(S_\alpha^0)'$, ferner aus z'' Atomen der Art X'' usw., so gilt für das Bremsvermögen relativ zur Substanz mit N und S_α^0

$$s = \frac{\left(zNS_\alpha^0\right)' + \left(zNS_\alpha^0\right)'' + \cdots}{NS_\alpha^0} = z's' + z''s'' + \cdots$$

Diese Additivität der atomaren Bremsvermögen wird natürlich nicht mehr vorhanden sein, wenn bei Eintritt des Atomes in das Molekül eine merkliche Änderung der Bindungskräfte der Elektronen stattfindet; dies wird sich um so mehr bemerkbar machen, je geringer die Zahl der Elektronen in den atomaren Komponenten ist, da ja mindestens eines der Elektronen als Bindungselektron fungieren muß. Insbesondere wird also das Elektron des Wasserstoffatomes andere Werte von ν erhalten, sowie H in molekularer Verbindung, und zwar speziell in homeopolarer auftritt. Man wird wohl erwarten, daß die Bindung kräftiger, ν und $\frac{1}{N}\sum \lg \nu$ größer, S_α^0 kleiner, das Bremsvermögen also ebenfalls kleiner wird als im atomaren Zustand.

Qualitativ folgt ferner aus den Ausdrücken 8 und 9: da in $(S_\alpha^0)'$ die Geschwindigkeit, und zwar $\lg v^3$ eingeht, ist das Bremsvermögen ebenso wie das Luftäquivalent als geschwindigkeitsabhängig zu erwarten; da $\frac{1}{N}\sum \lg \nu$ für die einzelnen Substanzen in der Reihenfolge der Atomnummer zunimmt, so werden mit abnehmendem v_0 die Ausdrücke $(S_\alpha^0)'$ für jene Substanzen, deren N kleiner ist als das der Bezugssubstanz prozentuell langsamer abnehmen als S_α^0, für die Substanzen jenseits der Bezugssubstanz jedoch schneller abnehmen als S_α^0. Infolgedessen soll für die ersteren Materialien s mit abnehmendem v_0 wachsen, für letztere abnehmen. Wären die Formeln auch für $v = 0$ wenigstens qualitativ noch brauchbar, so würde aus ihnen gefolgert werden müssen, daß sich für unendlich langsame α-Teilchen alle Materialien gleich verhalten. — Diese qualitativen Folgerungen sind bekanntlich in bester Übereinstimmung mit der Erfahrung; Luftäquivalent, bzw. Bremsvermögen — bei Gasen von gleichem Druck und Temperatur fallen diese Begriffe zusammen — von H_2 und He nehmen bezogen auf Luft mit abnehmender Geschwindigkeit (bzw. Restreichweite) zu, während sie bei Substanzen, deren $N > 7{,}2$ ist, umso schärfer abnehmen, je größer N ist. Man vergleiche die Beobachtungsergebnisse von E. Marsden und H. Richardson[1]) an Au, Ag, Al und von R. W. Gurney[2]) an den Edelgasen, sowie an O_2 und H_2. Bezüglich der Additivität des Bremsvermögens sei außer auf die klassischen Untersuchungen von W. H. Bragg insbesondere auf die Arbeiten von H. Rausch v. Traubenberg[3]) und K. Philipp[4]) verwiesen.

Zum quantitativen Vergleich diene einerseits Fig. 3, andererseits die Tabelle II. In Fig. 3

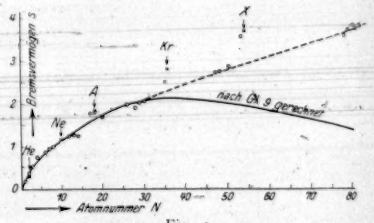


Fig. 3.
Das Bremsvermögen als Funktion der Atomnummer; ausgezogene Kurve nach Gl. 9 berechnet.

wurde zu den von Rausch v. Traubenberg (Ringe) bzw. Gurney (Kreuze) angegebenen Werten des Bremsvermögens (bezogen auf Sauerstoff als Normalsubstanz) die nach (9) berechnete (voll gezeichnete) Kurve eingetragen, die das Bremsvermögen s als Funktion der Atomnummer darstellen soll. Für genügend kleine Werte von N decken sich Beobachtung und Berechnung, für größere N treten erwartungsgemäß Abweichungen ein; überdies sieht man, daß das Experiment anscheinend auf eine Periodizität hinweist, die von der Theorie in ihrer bisher einfachsten Form noch nicht wiedergegeben wird. Eine weniger schematisierende Berechnung von $\frac{1}{N}\sum \lg \nu$ dürfte diesem Mangel leicht abhelfen können.

In Tabelle II wurden die aus den Beobachtungen von Bragg, Gurney und Traubenberg

1) E. Marsden u. H. Richardson, Phil. Mag. **25**, 184, 1913.
2) R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc. **107**, 340, 1925.
3) H. Rausch v. Traubenberg, Physik. Zeitschr. **21**, 588, 1920; **22**, 587, 1921; Zeitschr. f. Phys. **2**, 268, 1920.
4) K. Philipp, Zeitschr. f. Phys. **17**, 23, 1923.

Tabelle II.

Die Reichweite R_{15} für α-Teilchen von RaC' in elementaren Körpern; berechnet nach Gl. (7); beobachtet von R. v. Traubenberg, R. W. Gurney (*), W. H. Bragg (**).

	N	beob.	ber.		N	beob.	ber.		N	beob.	ber.
H_2*	1	35,5 cm	27,7 cm	Cl_2**	17	3,91 cm	4,07 cm	Ag	47	19,2 μ	27,8 μ
He*	2	40,2 cm	35,1 cm	A*	18	7,10 cm	7,92 cm	Cd	48	24,2 μ	36,6 μ
Li	3	129 μ	142 μ	Ca	20	78,8 μ	83,0 μ	Sn	50	29,4 μ	44,6 μ
C**	6	8,2 cm	7,9 cm	Fe	26	18,7 μ	20,1 μ	J_2**	53	2,02 cm	3,28 cm
N_2**	7	7,4 cm	7,2 cm	Ni	28	18,4 μ	18,6 μ	X**	54	3,51 cm	6,60 cm
O_2*	8	6,5 cm	6,7 cm	Cu	29	18,3 μ	19,7 μ	Pt	78	12,8 μ	34,5 μ
Ne*	10	11,1 cm	11,4 cm	Zn	30	22,8 μ	25,1 μ	Au	79	14,0 μ	39,0 μ
Mg	12	57,8 μ	60,8 μ	Br_2**	35	2,66 cm	3,03 cm	Tl	81	23,3 μ	68,3 μ
Al	13	40,6 μ	40,6 μ	Kr*	36	4,57 cm	6,20 cm	Pb	82	24,1 μ	73,0 μ

ermittelten Reichweiten den nach Gl. (7) berechneten zahlenmäßig gegenüber gestellt. So wie in Fig. 3 ist die Übereinstimmung bis etwa $N = 30$ im allgemeinen befriedigend; die vorhandenen Abweichungen sind außer auf Versuchsfehler wohl zum Teil darauf zurückzuführen, daß im Experiment nicht am einatomigen Körper, sondern an homeopolaren Verbindungen beobachtet wird, zum Teil vielleicht auf die bereits erwähnte, von der Theorie jetzt noch nicht berücksichtigte Periodizität.

5. Die Geschwindigkeitsverluste der β-Teilchen.

Der Vergleich zwischen Theorie und Experiment leidet unter zweierlei Schwierigkeiten. Einerseits unter der geringen Beobachtungsgenauigkeit, denn es ist nicht leicht, homogene β-Strahlung hinreichender Intensität herzustellen und zugleich die Einflüsse der starken Streubarkeit der β-Teilchen zu vermeiden; andrerseits darunter, daß die zuständigen theoretischen Aussagen für $\frac{dE}{dx}, \frac{d\beta}{dx}, \frac{d(H\varrho)}{dx}$ in der Summe S_β noch dx enthalten, also die Kenntnis der Schichtdicke, mit der wirklich gearbeitet wurde, verlangen. Tabelle III enthält für variiertes β und N die Werte für $\beta^3 d(H\varrho)$, wie sie sich aus Gl. (5b) ergeben, wenn als (reduzierte) Beobachtungs-Schichtdicke $D \cdot x = 0{,}01$ g/cm² angenommen wird. Aus der Zahlenzusammenstellung ist ersichtlich, daß $\beta^3 d(H\varrho)$ bei festgehaltener Substanz mit wachsendem β zunehmen, bei festgehaltenem β mit wachsendem N abnehmen soll.

Tabelle III.

$\beta^3 d(H\varrho)$ für verschiedene Werte von β und N und für $D \cdot x = 0{,}01$ g/cm² (berechnet nach Gl. (5b)).

$\beta =$	0,4	0,6	0,8	0,9	0,95	0,99
Al $N = 13$	35,6	38	40,3	41,7	43,4	47,4
Cu $N = 29$	29,3	31,5	33,4	35,0	36,9	40,4
Ag $N = 47$	24,6	26,7	28,5	30,0	31,6	35,1
Sn $N = 50$	23,4	25,4	27,2	28,7	30,3	33,7
Au $N = 79$	19,7	21,6	23,3	24,7	26,2	20,5

Zum Vergleich mit der Theorie seien zunächst die Versuche von W. Wilson[1]) herangezogen, der mit annähernd homogenen β-Bündeln den Geschwindigkeitsverlust beim Durchgang durch 0,0243 cm Al durch (ionometrische) Bestimmung der magnetischen Ablenkbarkeit bestimmte. Seine Beobachtungen erstrecken sich von $\beta = 0{,}89$ bis $\beta = 0{,}95$ und sind zu ungenau, als daß ein Gang von $\beta^3 d(H\varrho)$ deutlich erkennbar wäre; im Mittel ergab sich dafür der Wert 361 ± 20, während Gl. (5b) (mit $dx = 0{,}0243$ cm) den Mittelwert 308 verlangen würde; die Übereinstimmung ist nur der Größenordnung nach erreicht.

Auch die mit der photographischen Methode durchgeführten Beobachtungen von O. v. Baeyer, O. Hahn, L. Meitner[2]), O. v. Baeyer[3]), J. Danysz[4]), W. F. Rawlinson[5]), J. D'Espine[6]) erreichen nicht die für einen exakten Vergleich nötige Genauigkeit; eine in jüngster Zeit erschienene Arbeit von E. Madgwick[7]) über das gleiche Problem scheint allerdings zu größerer Beobachtungsgenauigkeit gelangt zu sein. Doch sind die Ergebnisse — ein leider in der Literatur immer häufiger merkbarer Übelstand — nur in graphischer Darstellung mitgeteilt, daher für den Außenstehenden quantitativ unverwertbar.

Um wenigstens einigermaßen ein Bild vom Werte der Theorie zu erhalten, wurde folgender, allerdings nicht sehr ansprechender Weg eingeschlagen. Tabelle IV enthält (abgesehen von den letzten drei Spalten, die aus den Danyszschen Beobachtungen, die von ihm bereits auf $Dx = 0{,}01$ g/cm² reduziert angegeben wurden, errech-

1) W. Wilson, Proc. Roy. Soc. **84**, 141, 612, 1910.
2) O. v. Baeyer, O. Hahn u. L. Meitner, Physik. Zeitschr. **12**, 273, 1911.
3) O. v. Baeyer, Physik. Zeitschr. **13**, 485, 1912.
4) J. Danysz, Ann. chim. phys. (8) **30**, 241, 1913.
5) W. F. Rawlinson, Phil. Mag. **30**, 627, 1915.
6) J. D'Espine, C. R. **182**, 458, 1926.
7) E. Madgwick, Proc. Cambr. Phil. Soc. **23**, 970, 1927.

Tabelle IV.

Beobachtungen von Danysz und D'Espine über den Geschwindigkeitsverlust in 0,01 g/cm².

1	2	3	4	5	6	7	8	9
	J. Danysz						Theorie	D'Espine
β	$\beta^3 d(H\varrho)$ *Al*	*Cu*	*Sn*	*Ag*	*Au*	exper. Mittel	theoret. Mittel	exper. Mittel
0,635	31,8	28,2	26,1	24,9	24,4	27,4	28,8	26,2
0,704	33,3	44,1	38,8	36,1	33,6	37,1	29,4	29,5
0,718	33,2	38,1	29,6	34,4	32,1	33,6	29,6	27,0
0,750	27,7	31,0	26,8	27,7	24,4	27,7	29,9	27,7
0,760	26,1	34,7	27,4	26,6	30,0	29,1	30,0	—
0,770	25,6	—	—	—	—	25,6	39,8	—
0,795	28,7	32,1	24,1	21,1	23,1	25,6	30,5	28,2
0,802	24,8	29,0	—	—	20,7	24,9	32,2	—
0,867	24,2	38,0	34,0	24,8	32,1	32,1	31,5	37,4
0,885	33,4	—	—	—	—	33,4	41,6	39,0
0,942	32,7	29,4	—	48,6	26,9	34,4	33,9	—
0,960	29,5	48,2	50,9	41,9	32,9	38,4	34,4	47,3
exper. Mittel	29,2	35,3	32,3	31,9	28,0	31,2	31,3	32,8
theoret. Mittel	40,5	33,5	29,5	27,5	23,7	—	—	—

neten Werte für $\beta^3 d(H\varrho)$ und zwar für verschiedene β und N. Da die Unregelmäßigkeiten der Zahlen einen direkten Vergleich nicht ermöglichen, wurden die Mittel aus den Vertikalreihen (vorletzte Zeile) sowohl als aus den Horizontalreihen gebildet. Erstere für den Gang mit N, letztere für den Gang mit β. Ferner wurde eine vollkommen analoge, lückenhafte Tabelle der theoretisch zu erwartenden Werte angelegt und in derselben Art sowohl vertikal als horizontal gemittelt; das Ergebnis enthält die letzte Zeile bzw. die achte Spalte. Der Vergleich mit den gemittelten Beobachtungen zeigt: 1. Trotz der großen Beobachtungsfehler — Danysz schätzt sie beim einzelnen $d(H\varrho)$ auf 20 bis 25 Proz. — sind die Generalmittel — nämlich theoretisch 31,3, experimentell 31,2 — praktisch identisch. 2. Die Abhängigkeit des $\beta^3 d(H\varrho)$ von β zeigt sich nur qualitativ im Anstieg der Mittelwerte. 3. Die erwartete Abnahme mit zunehmendem N ist, abgesehen von dem herausfallenden Wert für *Al*, deutlich ausgeprägt, übrigens neuerdings auch von Madgwick wieder bestätigt. — In der letzten Spalte sind noch die von D'Espine erhaltenen Mittelwerte aus Beobachtungen an *Al*, *Cu*, *Ag*, *Au* enthalten; auch sie zeigen steigende Tendenz mit zunehmendem β und geben einen Mittelwert, der ohne Rücksicht auf die (unbekannten) Gewichte der Einzelmessungen gebildet, genügende Übereinstimmung mit der zu erwartenden Größe zeigt.

P. Lenard[1]) hat unter Zusammenfassung und Bewertung sämtlicher vorliegender Messungen als wahrscheinlichsten Verlauf der Geschwindigkeitsverluste $\frac{d\beta}{dx}$ in Aluminium eine Kurve ermittelt, die er formal für $\beta > 0{,}7$ durch

$$\frac{d\beta}{dx} = 8{,}93 \frac{\sqrt{(1-\beta^2)^3}}{\beta} \frac{\text{Lichtgeschw.}}{\text{cm } Al}$$

darstellt. Aus Gl. (5a) würde sich speziell für *Al* analog ergeben:

$$\frac{d\beta}{dx} = 0{,}388 \frac{S_\beta}{\beta^2} \frac{\sqrt{(1-\beta^2)^3}}{\beta} \frac{\text{Lichtgeschw.}}{\text{cm } Al}$$

Da nun für *Al* S_β von 16,2 bei $\beta = 0{,}8$ bis 19,3 bei $\beta = 0{,}99$ variiert, so ist in der Tat innerhalb dieses Geschwindigkeitsintervalles 0,388 $\frac{S_\beta}{\beta^2}$ angenähert konstant und im Mittel etwa gleich 8,5; so daß die Lenardsche empirische Formeldarstellung mit der Theorie quantitativ recht befriedigend übereinstimmt. Allerdings darf man über dieser erfreulichen Übereinstimmung nicht die Unsicherheiten vergessen, die theoretisch in der Anwesenheit des dx innerhalb von S_β, experimentell in der Ungenauigkeit der Beobachtungen und in der Art liegt, wie Lenard die Geschwindigkeitsverluste definiert.

6. Die Reichweite der β-Strahlen.

Durch Integration der Gl. (5a) leitet Bohr für die wahre Reichweite R_w, das ist der vom β-Teilchen wirklich zurückgelegte gerade, geknickte oder krumme Weg, den Ausdruck ab:

$$R_w = \frac{1}{C_\beta S_\beta} \cdot \frac{A}{DN} \left[\sqrt{1-\beta^2} + \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 2 \right] \quad (10)$$

1) P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen. Heidelberg 1925 oder Handb. d. Experimentalphys. Bd. 14, 1927.

Setzt man in erster Näherung $\frac{A}{N}$ sowie S_β konstant, so wird

$$D \cdot R_w = \text{konst.} \left[\sqrt{1-\beta^2} + \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 2 \right] \quad (10a)$$

Ein Ausdruck, der für kleine Werte von β übergeht in

$$D \cdot R_w = \text{konst.} \frac{\beta^4}{4} \quad (10b)$$

Für genauere Vergleiche wird man für das in der Summe S_β vorkommende dx statt des wahren aber zunächst unbekannten Wertes einen z. B. aus der Formel (10a) errechneten Näherungswert für R_w einsetzen und dadurch schon eine weitgehende, im Hinblick auf die Ungenauigkeit der Beobachtung jedenfalls hinreichende Annäherung an den wahren Wert von R_w erhalten. Mit diesem schrittweisen Verfahren wurde aus Gl. (10) z. B. Tabelle V berechnet, die die reduzierten Reichweiten $D \cdot R_w$ für β-Teilchen verschiedener Geschwindigkeit in verschiedenen Substanzen enthält. Die aus den Zahlen ersichtliche Zunahme von $D \cdot R_w$ mit zunehmendem N stammt fast ausschließlich von der Zunahme des negativen Gliedes $\frac{2}{N} \sum \lg \nu$ in der im Nenner der Gl. (10) stehenden Summe S_β.

Tabelle V.

Reduzierte Reichweite $D \cdot R_w$ in g/cm², berechnet nach Gl. (10),

β	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	0,99
Luft	0,00026	0,0028	0,020	0,090	0,228	1,35
Al	0,00031	0,0033	0,022	0,098	0,246	1,48
Cu	0,00040	0,0039	0,026	0,116	0,287	1,68
Ag	0,00052	0,0047	0,030	0,135	0,328	1,92
Au	0,00068	0,0057	0,035	0,156	0,375	2,13

Einen einwandfreien Vergleich zwischen Theorie und Erfahrung lassen nur solche Beobachtungen zu, bei denen die wahre, über alle durch die atomaren Ablenkungen (Streuung) bewirkten Wegkrümmungen verfolgte Bahnlänge der β-Teilchen gemessen wird; die einzige Möglichkeit, dies durchzuführen, bietet die Wilsonsche Nebelmethode. Leider liegt bisher diesbezüglich eine dem Umfang nach nur kleine Statistik vor, die sich überdies aus naheliegenden äußeren Gründen auf Elektronen kleinerer Geschwindigkeit und geringer, innerhalb der Nebelkammer verbleibenden Gesamtweglänge bezieht.

C. T. R. Wilson[1]) stellt seine Beobachtungen dar durch:

$$(E_\beta)_{ekV} = 21 \sqrt{R_w},$$

wenn die Energie der β-Teilchen (Photoelektronen) in e-Kilovolt und die Reichweite in cm für Normal-Luft ausgedrückt ist. Umgerechnet ergibt dies (insofern man noch $(E_\beta)_{erg} = \frac{\mu v^2}{2}$ setzen kann)

$$D \cdot R_w = 0{,}19\, \beta^4$$

Die zur Beobachtung verwendeten Elektronen hatten Geschwindigkeiten von etwa $\beta \simeq 0{,}3$. Setzt man für Luft $N = 7{,}2$, $\frac{A}{N} = 2$, und die Zahl der Atome gleich $2L$, also der doppelten Anzahl der Moleküle, so erhält man aus der Theorie (Gl. (10b))

$$D \cdot R_w = 0{,}06 \beta^4,$$

also einen dreimal kleineren Koeffizienten. In der Tat stimmen neuere und anscheinend genauere Beobachtungen von L. Meitner[1]) an Elektronen von rund $\beta = 0{,}37$ mit dem Wilsonschen Befund gar nicht überein, sondern ergeben Werte, die um mehr als die Hälfte tiefer liegen. Auch G. A. Anslow[2]) leitet, allerdings auf indirektem Wege, eine der Gl. (10b) analoge Formel aus dem Experiment ab, jedoch für Elektronen mit $\beta < 0{,}1$, für welche die Gültigkeit der Bohrschen Theorie wohl schon in Frage gestellt ist.

Auf eine zweite von W. H. Bragg[3]) vorgeschlagene sehr geistreiche Methode zur Bestimmung der wahren Reichweite R_w, die später noch den Experimenten von G. A. Sutherland und L. H. Clark[4]) zugrunde gelegt wurde, werde hier wegen der, wie dem Verfasser scheint, nicht einwandfreien Voraussetzungen nicht näher eingegangen, obwohl ihre Ergebnisse zu der von der Theorie vorausgesagten Materialabhängigkeit für $D \cdot R_w$ führen.

Im allgemeinen liefert das Experiment nicht die wahre Reichweite R_w, sondern entweder die Lenardsche „Grenzdicke X, d. i. jene Schichtdicke Materie, die die gegebene Strahlgeschwindigkeit bei Normallauf und bei den maximal (häufigst) vertretenen Geschwindigkeitsverlusten zu Null reduziert", oder die sog. „praktische Reichweite R''. Keine dieser beiden experimentellen Angaben haben einfache theoretische Deutung.

Die praktische Reichweite wird ermittelt, indem jener Teil einer Schwächungskurve, dessen gleichartiger Verlauf über einen größeren Dickenbereich auf ein einheitliches Verhalten der Mehrheit der beteiligten Strahlung schließen läßt,

1) C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. (A) **104**, 1, 192, 1923.

1) L. Meitner, Naturwiss. **14**, 1199, 1926.
2) G. A. Anslow, Phys. Rev. **25**, 484, 1925.
3) W. H. Bragg, Jahrb. d. Rad. u. El. **7**, 348, 1910.
4) G. A. Sutherland u. L. H. Clark, Proc. Phys. Soc. Lond. **34**, 51, 1922.

Tabelle VI.

Vergleich zwischen den praktischen red. Reichweiten $D \cdot R$ und den theoretischen Werten $D \cdot R_w$ (Gl. 10).

R. W. Varder				B. F. J. Schonland			
β	$D \cdot R$ beob.	$D \cdot R_w$ berechn.	berechn. / beob.	β	$D \cdot R$ beob.	$D \cdot R_w$ berechn.	berechn. / beob.
0,99	1,36	1,46	1,07	0,524	0,0108	0,0118	1,09
0,981	0,925	0,960	1,04	0,512	0,0095	0,0106	1,12
0,975	0,785	0,795	1,01	0,475	0,0070	0,00630	0,90
0,965	0,580	0,617	1,06	0,380	0,00341	0,00277	0,81
0,948	0,440	0,444	1,01	0,347	0,00232	0,00203	0,88
0,933	0,360	0,361	1,00	0,326	0,00169	0,00166	0,98
0,913	0,279	0,284	1,01	0,298	0,00117	0,00120	1,02
0,882	0,189	0,200	1,06	0,265	0,000664	0,000808	1,22
0,831	0,124	0,128	1,03	0,230	0,000375	0,000502	1,34
0,752	0,064	0,067	1,05	0,214	0,000330	0,000390	1,16
0,631	(0,018)	0,027	(1,51)	0,198	0,000250	0,000290	1,19

extrapoliert wird auf jene Dicke, die bei Weiterbestehen dieses Verhaltens die β-Wirkung auf Null herabsetzen würde. Derartige Beobachtungen wurden ausgeführt von W. Wilson[1], R. W. Varder[2], E. Madgwick l. c. nach der Ionisationsmethode, von B. F. I. Schonland[3] mit dem Faraday-Käfig. Die Ergebnisse dieser Versuche, die sich über einen Bereich von $\beta = 0{,}2$ bis $\beta = 0{,}99$ erstrecken, sind in Fig. 4 eingetragen; um den Überblick über den ganzen, sich von $D \cdot R = 0{,}00025$ bis 1,36 g/cm² erstreckenden Kurvenverlauf zu ermöglichen wurde $\lg_{10}$ $[D \cdot R \cdot 10^4]$ als Ordinate, β als Abszisse gewählt. Die punktierte Kurve entspricht der Lage von

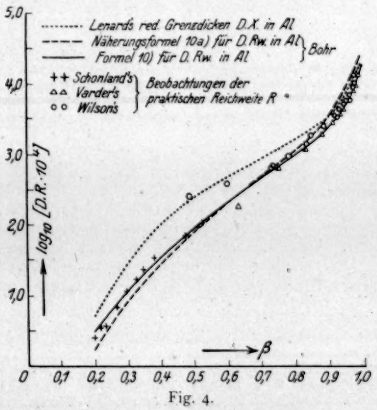


Fig. 4.

Lenards reduzierten Grenzdicken $D \cdot X$; die gestrichelte Kurve wurde als erste Näherung nach Gl. (10a) gerechnet, wobei die Konstante (für Al und mittleres β) überschlagsweise mit 0,4 eingesetzt wurde; die so erhaltenen genäherten Reichweiten wurden für dx in Gl. (10) eingesetzt und die damit berechneten endgültigen red. Reichweiten $D \cdot R_w$ durch die ausgezogene Kurve dargestellt. Wenn man bedenkt, daß bei diesem Vorgang keinerlei Angleichung an das Experiment nötig war, daß also die Reichweiten von der Theorie dem Absolutwert nach in ihrer Abhängigkeit von Material und Teilchengeschwindigkeit vorausgesagt werden, so kann die Übereinstimmung zwischen Erwartung und Erfahrung ausgezeichnet genannt werden. Um dem Einwand zu begegnen, daß die logarithmische Darstellung Abweichungen beschönigt — die Grenzdicken sind z. B. stellenweise um 300 Proz. zu groß — sind in Tabelle VI die Beobachtungen von Varder und Schonland zahlenmäßig der Theorie gegenübergestellt. Im Mittel liegen die theoretischen Werte um etwa 5 Proz. zu hoch. — Die Beobachtungen Madgwicks fallen, soweit sich dies aus der graphischen Darstellung beurteilen läßt, ganz in den Rahmen der übrigen Ergebnisse. Jedoch muß nochmals daran erinnert werden, daß die „praktische Reichweite" nicht ohne weiteres unmittelbar vergleichbar mit der wahren Reichweite ist.

Was die von der Theorie vorausgesagte Abhängigkeit der red. Reichweite $D \cdot R_w$ vom Material anbelangt, so findet, wie bereits weiter oben erwähnt, Bragg in der Tat den erwarteten Anstieg mit zunehmendem N und zwar in quantitativer Übereinstimmung mit der Berechnung. Bei den Beobachtungen der praktischen Reichweite in verschiedenen Materialien (Wilson, Schonland) zeigt sich jedoch die erwartete Abhängigkeit nicht oder nur schlecht ausgeprägt;

1) W. Wilson, Proc. Roy. Soc. (A) **82**, 612, 1919; **87**, 323, 1912.
2) R. W. Varder, Phil. Mag. **29**, 725, 1915.
3) B. F. I. Schonland, Proc. Roy. Soc. (A) **104**, 235, 1923; **108**, 187, 1925.

vermutlich dürfte dies an der Art der Ermittlung liegen, da der Streuungseinfluß sich bei derlei Beobachtungen stark bemerkbar machen muß. Wenn die Abhängigkeit der Geschwindigkeitsabnahme vom Material doch in ungefährer Übereinstimmung mit der Theorie ist (Tabelle IV), so ist nicht einzusehen, warum eine einwandfreie Beobachtungsmethode nicht auch die richtige Abhängigkeit der Reichweite liefern sollte.

II. Die Ionisierung durch α- und β-Teilchen.

7. Die Thomson-Bohrsche Theorie.

Denkt man sich um die auf kleinen Wegestücken geradlinige Bahn des bewegten Teilchens einen koaxialen Zylinder von der Länge Eins und dem Radius p, so sind in ihm $\pi p^2 L'$ Moleküle vorhanden, deren Elektronen Energiewerte übernehmen können, die nach (1) und (1a) zwischen dem größten Wert E_0 und dem durch p definierten kleinsten Wert E liegen. Schematisiert man zunächst so, daß alle N Elektronen eines Atomes dieselbe Ablösungsarbeit A benötigen, so werden alle jene Moleküle ionisiert, die sich innerhalb eines Zylinders mit dem Radius p_A befinden. Ihre Zahl ist pro Wegeinheit (Lenards differentiale „reine Sekundärstrahlung")

$$Z = \pi p_A^2 \cdot L'N = \pi L' N \lambda^2 \left(\frac{E_0}{A} - 1\right) = \frac{2\pi}{m}\left(\frac{eq}{v}\right)^2 L'N\left[\frac{1}{A} - \frac{(\mu+m)^2}{2\mu m^2 v^2}\right]. \tag{11}$$

Dieser Thomsonsche Ausdruck vernachlässigt erstens die Verschiedenheiten der Ablösearbeiten und gibt zweitens nur die „reine Sekundärstrahlung", d. i. die Zahl der Ionenpaare, die unter der direkten Einwirkung des Teilchens erzeugt werden, nicht aber die Zahl der insgesamt erzeugten Paare; denn ein Teil der primär ausgelösten Elektronen wird genügend Energie mitbekommen, um selbst ionisierend wirksam zu werden. Die nötige Weiterführung der Theorie stammt von Bohr.

Sind die Ablösearbeiten verschieden (A_1, $A_2 \ldots A_N$ in jedem Atom) so wird es nach (11) unter allen Elektronen ihrer

$$Z_i = \pi L' \lambda^2 \left(\frac{E_0}{A_i} - 1\right)$$

geben, die eine Energie größer als A_i mitbekommen. Wenn jedes dieser Elektronen die Energie $A_i + J, A_i + 2J \ldots A_i + nJ$ usf. benötigt, um seinerseits die Ionisierungsarbeit J, $2J \ldots nJ$ zu leisten und 1, 2 $\ldots$ n Ionenpaare zu erzeugen, so ist unter den Z_i δ-Teilchen die Zahl jener, die mehr als die Energie $A_i + nJ$ mitbekommen, gegeben durch

$$Z_{in} = \pi L' \lambda^2 \left[\frac{E_0}{A_i + nJ} - 1\right].$$

Da es somit $Z_{i,0} - Z_{i,1}$, δ-Teilchen gibt, zu denen ein Ionenpaar gehört, $Z_{i1} - Z_{i2}$ mit 2 Ionenpaaren usf., so ist die auf dem Wegzentimeter erzeugte zur δ-Gruppe i gehörige Zahl der Ionenpaare gegeben durch

$$\mathfrak{k}_i = 1(Z_{i,0} - Z_{i,1}) + 2(Z_{i,1} - Z_{i,2}) + \cdots\cdots = Z_{i,0} + Z_{i,1} + Z_{i,2} + \cdots.$$

Von allen zur Atomart gehörigen N Elektronengruppen zusammen werden auf der Weglängeneinheit insgesamt erzeugt (Lenards differentielle „summarische" Sekundärstrahlung):

$$\mathfrak{k} = \pi L' \lambda^2 \sum^{N} \left[\left(\frac{E_0}{A_i} - 1\right) + \left(\frac{E_0}{A_i + J} - 1\right) + \left(\frac{E_0}{A_i + 2J} - 1\right) + \cdots\cdots\right].$$

Solange nun die maximal übertragbare Energie E_0 groß ist gegen alle vorkommenden A_i und J gilt nach Bohr für obige Summe die Näherung:

$$\mathfrak{k} = \pi L' \lambda^2 \frac{E_0}{J} \sum^{N} \lg \frac{E_0}{A_i}.$$

Nach Einsetzen von $\lambda^2 E_0$ (vgl. 1) und nach Darstellung der Ablösearbeiten durch $A = h\nu$ (entsprechend dem Bohrschen Atommodell) ergibt sich

$$\mathfrak{k} = \frac{2\pi e^2 q^2}{\mu} \frac{L'N}{v^2 J}\left[\lg v^2 - \frac{1}{N}\lg \nu + \lg \frac{2m^2\mu}{h(m+\mu)^2}\right]. \tag{12}$$

In Verbindung mit der den Energieverlust auf der Wegeinheit darstellenden Gleichung (3) folgt daraus:

$$\mathfrak{k}J = \frac{1}{2}\frac{dE}{dx}\frac{\lg v^2 - \frac{1}{N}\sum \lg \nu + \lg \frac{2m^2\mu}{h(m+\mu)^2}}{\lg v^2 - \frac{1}{N}\sum \lg \nu + \lg \frac{1{,}123 m\mu}{2\pi e q \cdot (m+\mu)}} = \frac{1}{2}\frac{dE}{dx}\frac{s}{S} \cdots\cdots \tag{13}$$

Da das letzte Glied in S für α- und β-Teilchen denselben Wert hat und da das letzte Glied in s für α-Teilchen den Wert — 1,29, für β-Teilchen den Wert — 2,68 hat, so unterscheiden sich s und S wesentlich nur durch die Potenz von v im ersten Glied. Daher ist, wenn man von einer Verfeinerung der Formeln für hochgeschwinde β-Teilchen absieht, die Aussage der Gl. (13) für α- und β-Teilchen gemeinsam: weil $\frac{s}{S}$ ein echter Bruch ist, beträgt die für die eigentliche Ionisierungsarbeit pro cm aufgewendete Energie $\mathfrak{k}J$ weniger als die Hälfte des gesamten Energieverlustes; und zwar wird für Ionisierungsarbeit um so weniger verwendet

Tabelle VII.
Werte für sa/Sa (Gl. (13a))

		H	He	N	Luft	O	Ne	Ar
sa/Sa	$v = 2 \cdot 10^9$	0,86	0,84	0,74	0,73	0,73	0,70	0,63
	$v = 1 \cdot 10^9$	0,97	0,90	0,82	0,81	0,80	0,77	(0,57)
relat.	$v = 2 \cdot 10^9$	1,18	1,15	1,02	1,0	1,0	0,96	0,86
geg. Luft	$v = 1 \cdot 10^9$	1,20	1,11	1,02	1,0	0,99	0,95	(0,70)

je schneller die Teilchen sind, je kleiner $\frac{s}{S}$ wird, wenngleich diese Geschwindigkeitsabhängigkeit nur gering ist. Gemäß der Ableitung der Gl. (3) und (12) wird der größere Teil der verlorenen Energie anscheinend verbraucht für Atomanregung ohne Ionisierung bzw. für solche Energieüberschüsse, die gerade nicht mehr zur neuerlichen ersten, zweiten, dritten usf. Ionisierung ausreichen.

8. Die Ionisierung durch α-Teilchen.

Für α-Teilchen mit $q_\alpha = 2e$ und $m_\alpha \gg \mu$ schreibt sich Gl. (12):

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{k}_\alpha &= c_\alpha \frac{L' N}{v^2 J}\left[\lg v^2 - \frac{1}{N}\sum \lg \nu + \lg \frac{2\mu}{h}\right] \\ &= c_\alpha \frac{L' N}{v^2 J} \cdot s_\alpha \\ c_\alpha &= \frac{8\pi e^4}{\mu} = 1{,}446 \cdot 10^{-9};\ \lg \frac{2\mu}{h} = -1{,}29. \end{aligned}\right\} \quad (12a)$$

Da die Gleichung nur für α-Teilchen größerer Geschwindigkeit gilt, ist aus ihr die auf dem ganzen α-Weg erzeugte Ionenzahl k (Lenards „totale summarische Sekundärstrahlung") nicht ableitbar; dies ist deshalb störend, weil bei den α-Teilchen nur in den seltensten Fällen die differentielle Ionisierung $\mathfrak{k}$, meistens die totale Ionisierung für ein mehr oder weniger großes Stück der Restreichweite bestimmt wird.

In Verbindung mit Gl. (3) oder (4) erhält man speziell

$$\mathfrak{k} \cdot J = \frac{1}{2}\frac{dE_\alpha}{dx}\frac{s_\alpha}{S_\alpha}. \quad (13a)$$

Den Gang des Verhältnisses s_α/S_α illustrieren die Zahlen der Tabelle VII, die für einige leichtatomige Substanzen und für $v = 2$ bzw. $1 \cdot 10^9$ cm/sec gerechnet sind. Für das folgende wesentlich ist die nochmalige Feststellung, daß die Theorie für schwere Atome bzw. kleine α-Geschwindigkeiten versagt; ferner, daß der Gang des betrachteten Verhältnisses gering ist, insbesondere gering, wenn es sich um Relativwerte, die z. B. auf Luft bezogen sind (Zeile 3 und 4) handelt.

Wird, wie es beim Experiment meist der Fall ist, nicht der absolute Wert von $\mathfrak{k}$, sondern der Relativwert $\mathfrak{k}'/\mathfrak{k}$ gemessen, wobei als Bezugssubstanz (f) meist Luft verwendet wird, so gilt nach Gl. (12a) dann, wenn mit gleich schnellen α-Teilchen und in Gasen von gleichem Druck und Temperatur gearbeitet wurde,

$$\frac{\mathfrak{k}'}{\mathfrak{k}} = \frac{N' s'_\alpha}{N s_\alpha} \cdot \frac{J}{J'}. \quad (14)$$

Wird nicht $\frac{\mathfrak{k}'}{\mathfrak{k}}$ sondern $\frac{k'}{k}$ gemessen, so ergibt sich aus diesem das Verhältnis der differentiellen Ionisierung für den Fall, als das Bremsvermögen s bekannt ist, zu

$$\frac{\mathfrak{k}'}{\mathfrak{k}} = \frac{k'/x'}{k/x} = \frac{k'}{k} \cdot s.$$

Insofern man nach Tab. VII das auf Luft bezogene Verhältnis s_α/S_α nicht nur in den ersten Zentimetern der Reichweite, sondern auch für das Reichweitenende als geschwindigkeitsunabhängig ansehen könnte, wäre ferner nach (13a) für α-Teilchen gleicher Restreichweite

$$\frac{k'}{k} = \frac{s'_\alpha/S'_\alpha}{s_\alpha/S_\alpha} \cdot \frac{J}{J'}. \quad (14a)$$

und es wäre das Verhältnis der totalen Ionisierung nahe ein inverses Maß der relativen Ionisierungs-Spannungen.

Der Vergleich dieser theoretischen Aussagen mit dem Experiment kann auf mehrere Arten erfolgen; z. B. erstens durch Vergleich von Absolutzahlen, zweitens durch Vergleich von Relativzahlen bezüglich der Abhängigkeit einerseits von v, andererseits vom Material.

Einen Absolutwert für $\mathfrak{k}_{\text{Luft}}$ kann man sich verschaffen, wenn man die sehr genau bekannten Reichweiten und Totalionisierungen von α-Teilchen von *RaC'* und *RaF* heranzieht. Ihre Reichweiten in Normalluft sind 6,60 bzw. 3,72 cm, die Reichweitendifferenz beträgt also 2,88 cm. Nach H. Geiger[1]) bzw. H. Fonowitz-Smereker[2]) beträgt die Totalionisierung $(k)_{RaC'} =$ 2,10 bzw. $2{,}20 \cdot 10^5$; die für *Po* nach T. S. Taylor[3]) sowie V. Bianu[4]) $(k)_{Po} = 1{,}61$ bzw. $1{,}58 \cdot 10^5$

1) H. Geiger, Proc. Roy. Soc. **82**, 486, 1909.
2) H. Fonowitz-Smereker, Wien. Ber. **131**, 355, 1922.
3) T. S. Taylor, Phil. Mag. **26**, 402, 1913.
4) V. Bianu, Bull. Acad. Roumaine **9**, 115, 1925.

Tabelle VIII.

Berechnung der Braggschen Kurve aus dem Energieverlust.

Verbrauchte Reichweite x	0,5	1,5	2,5	3,5	4,5	5,5	6,0	6,2	6,4	6,6	6,7	6,8	6,9
$u = v/v_0$ nach Briggs . .	0,979	0,923	0,868	0,795	0,700	0,575	0,470	0,420	0,350	0,290	0,200	0,150	0,07
$10^5 \cdot dE_\alpha/dx$ nach Briggs	1,15	1,22	1,33	1,54	1,83	2,35	2,90	3,20	3,50	3,00	2,00	1,00	—
$10^{-4} \cdot \mathfrak{k}_\alpha$ nach Gl. (13a) . .	1,89	1,99	2,18	2,53	3,00	3,85	4,75	5,25	5,72	4,92	3,28	1,64	—
i nach Henderson. . .	0,32	0,35	0,38	0,43	0,50	0,64	0,77	0,90	0,97	0,99	0,82	0,60	0,20
i nach Curie-Behouněk	0,41	0,42	0,43	0,46	0,51	0,66	0,80	0,89	0,99	0,98	0,89	0,56	0,20

die mittlere Differenz von $0{,}56 \cdot 10^5$ ist jene Zahl von Ionenpaaren, die von den RaC'-α-Teilchen auf den ersten 2,88 cm ihrer Reichweite, also bei einer mittleren Geschwindigkeit von $1{,}72 \cdot 10^9$ cm/sec erzeugt wurde. Diese Berechnung ist deshalb gestattet, weil nach der Theorie sowohl als nach der Erfahrung der Ionisierungsverlauf bei der Braggschen Kurve nur von der Teilchenenergie und nicht etwa von ihrer Provenienz abhängt.

Es wird im Mittel $\mathfrak{k}_\alpha = \frac{0{,}56 \cdot 10^5}{2{,}88} = 0{,}195 \cdot 10^5$

entsprechend einem mittleren $v = 1{,}72 \cdot 10^9$. Andererseits wird $(L'N)_{\text{Luft}} = 39 \cdot 10^{19}$ und s_α für obige Geschwindigkeit und für $N = 7{,}2$ erhält den Wert $s_\alpha = 2{,}5$. Damit wird nach Gl. (12a) die Ionisierungsspannung:

$$J = 24{,}4 \cdot 10^{-12}\ \text{Erg} = 15{,}3\ \text{e.-Volt}.$$

Ein Wert, der durchaus verträglich ist mit dem für Luft zu erwartenden, zwischen N_2 und O_2 gelegenen Mittelwert der Ionisierungs-Spannung, etwa 15,8 e.-Volt.

Den Verlauf der Braggschen Kurve nach (12a) zu berechnen ist untunlich, weil die Gleichung zu bald bei kleineren Geschwindigkeiten versagt. Dagegen soll sich die Änderung von $\mathfrak{k}_\alpha$ mit der Restreichweite in einfacher Weise nach Gl. (13a) aus dem Energieverlust, dessen Verlauf z. B. aus den Geschwindigkeitsmessungen von G. H. Briggs[1]) bekannt ist, berechnen lassen; da das in (13a) auftretende Verhältnis $\frac{s_\alpha}{S_\alpha}$ nach Tab. VII wesentlich weniger geschwindigkeitsabhängig ist, als Zähler oder Nenner für sich genommen, so kann es wohl in erster Näherung konstant gesetzt werden; ein dadurch hereingetragener Fehler würde sich erst am Reichweitenende bemerkbar machen. Tab. VIII vereinigt die der Fig. 5 zugrunde liegenden Zahlendaten. Die Werte der Zeilen 1, 2 und 3 sind der Arbeit von Briggs entnommen; die vierte Zeile enthält die nach Gl. (13a) (mit $J = 24{,}4 \cdot 10^{-12}$ Erg; $\frac{s_\alpha}{S_\alpha} = 0{,}80$) berechneten Zahlen für $\mathfrak{k}_\alpha$, die zur Konstruktion der ausgezogenen Kurve in Fig. 5 dienten. Die beiden letzten Zeilen geben Relativwerte (bezogen auf das Maximum der Braggschen Kurve), die aus Kurven von G. H. Henderson[1]) bzw. J. Curie und F. Behouněk[2]) interpoliert wurden. Die ebenfalls an α-Teilchen von RaC' von H. Geiger[3]) angegebene Braggsche Kurve läßt sich leider in dieser Art nicht auswerten. Die Beobachtungen der beiden letzten Zeilen wurden nach Multiplikation mit $5{,}9 \cdot 10^4$ (Maximum der theoretischen Kurve) ebenfalls in Fig. 5 eingetragen. Abgesehen vom letzten Kurvenstück, für welches die Berechnung überdies wenig genau

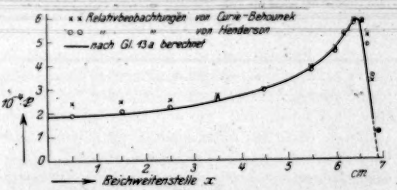


Fig. 5.
Die Braggsche Kurve für α-Teilchen von RaC' berechnet und beobachtet.

durchgeführt werden kann, ist die Übereinstimmung hinreichend gut. Offenbar spielt die Vernachlässigung der Variation von $\frac{s_\alpha}{S_\alpha}$ mit abnehmendem v keine sehr wesentliche Rolle; immerhin wird die durch Planimetrierung der Fig. 5 gewonnene Totalionisation etwas zu klein, nämlich $k = 1{,}85 \cdot 10^5$ statt $2{,}05 \cdot 10^5$. Erinnert sei auch an die Ergebnisse P. Kapitzas, der durch Vergleich des Energieinhaltes eines α-Teilchenstromes mit der Ionisierung an verschiedenen Stellen der α-Bahn zeigte, daß in der Tat an Beginn der Bahn für ein Ionenpaar scheinbar mehr Energie verausgabt wird, als am Reichweitenende, was in qualitativer Übereinstimmung mit den Aussagen der Gl. (13a) steht.

Über die Abhängigkeit der Ionisierung von der Gasart liegt eine größere Anzahl von Beobachtungen vor; jedoch seien hier zum Vergleich

1) G. H. Briggs, Proc. Roy. Soc. **114**, 341, 1927.

1) G. H. Henderson, Phil. Mag. (6) **42**, 538, 1921.

2) J. Curie u. F. Behouněk, Journ. de Phys. (6) **7**, 125, 1926.

3) H. Geiger, Zeitschr. f. Phys. **8**, 45, 1921.

Tabelle IX.

Beobachtetes und berechnetes relatives differentielles Ionisierungsvermögen in verschiedenen Gasen.

Gas	H_2	He	N_2	Luft	O_2	Ne	A
Elektronenzahl im Molekül	2,0	2,0	14,0	14,4	16,0	10,0	18,0
Ionis.-Spannung I in e-Volt	16,2	25,0	16,0	15,8	15,0	21,0	15,0
s'_α/s_α	2,1	1,6	1,0	1,0	0,94	0,85	0,61
i'/i berechnet	0,30	0,14	0,95	1,0	1,08	0,44	0,80
Bremsvermögen s	0,309	0,179	(1)	1,0	0,981	0,437	0,914
relat. Totalionisierung k'/k	1,07	1,26	0,98	1,0	1,08	1,28	1,38
i'/i beobachtet	0,33	0,22	0,98	1,0	1,06	0,56	1,26

Tabelle X.

Berechnung der Ionisierungsspannung zusammengesetzter Moleküle.

Gas	CH_4	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_4H_{12}	C_6H_6
N' Elektronenzahl im Molekül	10,0	14	16,0	18,0	26,0	34,0	42,0	42,0
$i'/i = s \cdot k'/k$	10,3	1,40	1,65	1,97	3,05	4,02	4,85	4,30
Ionisierungs-Spannung J'	10,7	11,0	10,7	10,0	9,4	9,3	9,4	10,7
Ionisierungs-Spannung J'	9,5	9,9	9,9	10,0	—	—	—	9,6

mit der Theorie nur die Angaben von R. W. Gurney[1]) herangezogen und auf die späteren Versuche von G. E. Gibson und B. W. Gardiner[2]) bzw. Gibson und H. Eyring[3]) verwiesen. Gurney mißt für eine Anzahl von elementaren Gasen sowohl das Bremsvermögen, als die Gesamtionisierung durch ein α-Teilchen, allerdings auf den letzten Wegmillimetern. Der letztere Umstand ist mißlich, denn der Gültigkeitsbereich der Theorie gestattet die Berechnung des zu erwartenden Effektes nach Gl. (14) nur für schnelle Teilchen. In Tabelle IX sind nun angegeben: in der ersten Zeile die Zahl der Elektronen im Molekül, in der zweiten die Ionisierungspannungen, (Landolt-Börnstein), in der dritten s'_α/s_α, in der vierten das nach (14) berechnete, auf Luft bezogene differentielle Ionisierungsverhältnis $\frac{i'}{i}$ für *RaC*-α-Teilchen am Reichweitenanfang. Die 5. und 6. Zeile enthalten Gurneys Angaben über Bremsvermögen s und Verhältnis der Totalionisierung $\frac{k'}{k}$, woraus durch Multiplikation $\frac{i'}{i}$ für das Reichweitenende folgt. Der Vergleich dieser letzten mit der vierten Zeile zeigt, daß zwar nicht quantitative Übereinstimmung auf diesem Wege erzielt wird, daß aber das Wesentliche der Erfahrung von der Theorie vorausgesagt wird, so weit eben der Schluß von schnellen Teilchen auf langsame eine Voraussage gestattet.

Eine weitere Probe der Verwendbarkeit von (14a) kann man durch Heranziehung der Angaben über die Ionisierung zusammengesetzter Moleküle erhalten; insbesondere dann, wenn die Berechnung des Ausdruckes s'_α/s_α keine Schwierigkeiten macht. Bei den Kohlenwasserstoffen z. B. wird man wohl annehmen dürfen, daß das zur Bindung des Wasserstoffes verwendete Elektron sich nicht viel anders benehmen wird, wie die vier Kohlenstoffelektronen der äußersten Schale. So daß man für die Berechnung von s'_α angenähert eine Elektronenkonfiguration wie im Stickstoffatom rechnen und $s'_\alpha/s_\alpha = 1$ ansetzen darf. Dann erhält man die Ionisierungsspannung J' des betreffenden Moleküls einfach aus $J' = \frac{N'}{N} \cdot \frac{k}{k'} s \cdot J$. Z. B. gibt W. H. Bragg in seinem bekannten Buch „Durchgang von α-β-γ-Strahlen durch Materie" (Leipzig, Barth 1913) auf S. 78 eine Tabelle, aus der Daten über $\frac{k}{k'} s$ für verschiedene Kohlenwasserstoffe entnommen und in Tabelle X zusammengestellt wurden. Die erste Zeile gibt die Zahl der Elektronen im Molekül, die zweite die Braggschen Werte für die relative differentielle Ionisierung bezogen auf Luft, die dritte die mit $J = 15{,}8$ e-Volt daraus berechneten Ionisierungsspannungen J' in e-Volt. Die vierte Zeile enthält Vergleichswerte, die (Handb. d. Phys. 23, S. 767) auf direktem Wege gewonnen wurden. Wieder ist die Übereinstimmung sicher mehr als nur größenordnungsmäßig.

1) R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc. **107**, 332, 340, 1925.
2) G. E. Gibson u. B. W. Gardiner, Phys. Rev. (2) **30**, 543, 1927.
3) G. E. Gibson u. H. Eyring, Phys. Rev. (2) **30**, 553, 1927.

Tabelle XI.

Abhängigkeit des $\mathfrak{k}_\beta$ von der Teilchengeschwindigkeit.

	β	0,45	0,552	0,622	0,691	0,742	0,782	0,821	0,85	0,89	0,912	0,94	0,952	0,96	0,969
	$\mathfrak{k}_\beta$	214,0	155,0	127,0	94,0	0,84	74,0	68,0	61,0	56,0	55,0	53,0	50,0	47,0	46,0
beob.	$\beta^2\mathfrak{k}_\beta$	43,5	47,3	49,0	45,0	46,2	45,3	45,9	44,2	44,3	45,8	46,9	45,3	43,5	43,3
ber.	$\beta^2\mathfrak{k}_\beta$	32,0	34,2	35,4	37,2	38,0	38,6	39,3	39,7	40,2	40,4	41,0	41,2	41,4	41,6

9. Die Ionisierung durch β-Strahlen.

Für β-Teilchen mit $v = \beta \cdot c$, $q_\beta = e$, $m_\beta = \mu$ schreibt sich Gl. (12):

$$\mathfrak{k}_\beta = c_\beta \frac{L'N}{\beta^2 J}\left[\lg\beta^2 - \frac{1}{N}\sum \lg \nu + \lg\frac{m c^2}{2\hbar}\right] = c_\beta \frac{L'N}{\beta^2 J} \cdot S_\beta \qquad (12\,b)$$

$$c_\beta = \frac{2\pi e^4}{\mu c^2} = 40{,}2 \cdot 10^{-32};\ \lg\frac{\mu c^2}{2\hbar} = 45{,}60.$$

Ist J z. B. für Luft gegeben, so kann daraus $\mathfrak{k}_\beta$ für verschiedene Teilchengeschwindigkeit berechnet und mit dem Experiment verglichen werden. Mit $J = 15{,}8$ e-Volt, $L'N = 39{,}10^{19}$, $\frac{1}{N}\sum \lg \nu = 38{,}87$ wird

$$(\mathfrak{k}_\beta)_{\text{Luft}} = \frac{6{,}22}{\beta^2}\,[\lg\beta^2 + 6{,}73].$$

Tabelle XI enthält die Angaben von W. Wilson[1]) bzw. S. Bloch[2]) für $\mathfrak{k}_\beta$ im Gebiet schnellerer β-Teilchen; die dritte Zeile gibt den nahe konstanten experimentellen Wert für $\beta^2\mathfrak{k}_\beta$ die vierte Zeile die nach obiger Gleichung gerechneten Werte dieses Produktes. Trotz der Unvollkommenheiten des Experimentes (Mangel an Homogenität der verwendeten Strahlung) sowohl als der Theorie (Nichtberücksichtigung der bei großer Teilchengeschwindigkeit auftretenden Veränderungen) ist auch hier die theoretische Voraussage dem Absolutwert nach in der Erfahrung nahe erfüllt.

Man kann weiter ebenso wie etwa in Tabelle X die differentielle Ionisierung in verschiedenen gasförmigen Verbindungen miteinander vergleichen, die bei gleicher Temperatur und Dichte nach Obigem bzw. nach Gl. (14) in erster Annäherung der im Molekül enthaltenen Elektronenzahl direkt, der Ionisierungsspannung verkehrt proportional zu erwarten ist. Wie wegen der Gleichartigkeit des Ionisierungsmechanismus für α- und β-Teilchen vorauszusagen ist, liefert ein solcher Vergleich nichts, was über die Aussagen der Tabelle X hinausgehen oder ihr widersprechen würde. Für zwei Gase, H_2 und O_2 ist, um ein Beispiel zu geben, die Rechnung in der folgenden Tabelle 12 durchgeführt, und zwar für $\beta = 0{,}8$ und für $J_{\text{Luft}} = 15{,}8$ e-Volt als Bezugswert. Statt der aus andern Messungen bekannten Ionisierungsspannungen 16,2 bzw. 15 e-Volt (letzte Spalte) ergeben sich die Werte 19,8 bzw. 14,7 e-Volt.

Tabelle XII.

Ionisierungs-Spannung in H_2 und O_2.

	$(\mathfrak{k}')/\mathfrak{k})_\beta$	N'/N	s'_β/s_β	J	J'
H_2	0,165	0,139	1,49	19,8	16,2
O_2	1,17	1,11	0,98	14,7	15,0

10. Zusammenfassung.

In den Bohrschen Formeln für den Energieverlust und die Ionisation, die beim Durchgang von α- und β-Teilchen durch Materie eintreten, kommt ein Ausdruck $\frac{1}{N}\sum \lg \nu$ vor. Durch schematisierende Auswertung dieses Ausdruckes kann man die Theorie mit dem Experiment den Absolutwerten nach vergleichen. Dieser in den vorangehenden 9 Abschnitten durchgeführte und auf Energieverlust, Reichweite und Ionisierung sowohl der α- als der β-Teilchen in Abhängigkeit von Teilchengeschwindigkeit und Material erstreckte Vergleich hat ergeben: In allen Fällen erreicht man eine quantitative Übereinstimmung, die in manchen Fällen überraschend gut, in andern Fällen mindestens nicht schlecht zu nennen ist. Sicherlich ist die Übereinstimmung im allgemeinen nicht so gut und so überzeugend, daß man jetzt schon das Gegenüberhalten von Theorie und Experiment seinem eigentlichen Endzweck, der Ermittlung der Atomkonstanten, zuführen könnte. Das mag zum Teil an den Unvollkommenheiten der Theorie liegen — sie ist nur für schnelle Teilchen bzw. niedere Atomnummern verwendbar und besitzt daher einen nur beschränkten Gültigkeitsbereich —, das mag und wird aber auch zum Teil an den Unvollkommenheiten des Experimentes liegen, die man, wenn der Raum es gestatten würde, in jedem einzelnen Fall sehr deutlich aufzeigen könnte. Sicherlich ist aber die mit dieser einfachsten schematisierenden Auswertung erzielte Darstellbarkeit des Experimentes bereits so gut, daß man die Bohrsche Theorie stärker als dies im allgemeinen bisher der Fall

1) W. Wilson, Proc. Roy. Soc. (A) **85**, 240, 1911.
2) S. Bloch, Ann. d. Phys. **38**, 559, 1912.

ist, wenigstens als ordnendes Prinzip für die Beschreibung der Erfahrung heranziehen sollte. Vielleicht würde der Experimentator daraus lernen, den Versuch so anzulegen, daß er theoretisch erfaßbar ist, und der Theoretiker seinerseits deutlicher als bisher sehen, welche Mängel der Theorie es sind, die ihre Aussagen oder ihre Anwendbarkeit problematisch machen.

Graz, Physikal. Institut der Technischen Hochschule, 2. Februar 1928.

(Eingegangen 10. Februar 1928.)

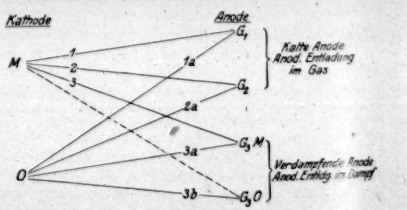
Studien über den Mechanismus des Lichtbogens.

II. Glimmbogen und zischende Bogen.

Von H. Schmick und R. Seeliger.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über den Materialtransport im Eisenbogen, über die an anderer Stelle berichtet werden wird, haben wir einige Beobachtungen über die im Titel genannten Bogenformen angestellt, die in manchen Punkten eine Ergänzung zu den bisher in der Literatur beschriebenen Erscheinungen geben können. Durch die inhaltreichen Untersuchungen von Cady[1]) sowie von Hagenbach[2]) und dessen Mitarbeitern ist man zwar über die als Glimmbogen bezeichnete Entladungsform in allen wesentlichen Punkten unterrichtet und die recht verwickelten Verhältnisse können prinzipiell wohl als hinreichend geklärt gelten. Bei der Lektüre dieser Arbeiten sind wir aber auf einige Punkte gestoßen, deren erneute Diskussion vielleicht von Nutzen sein kann. Denn es bestehen unzweifelhaft noch einige nicht nebensächliche Verschiedenheiten zwischen den Angaben der genannten Forscher und es dürfte auch die Hervorstellung gewisser allgemeiner Gesichtspunkte erwünscht sein.

1. Es empfiehlt sich, die unter der Bezeichnung Bogenentladung zusammengefaßten Formen der raumladungsbeschwerten Entladungen zunächst für den Fall der Metallbogen in zwei Klassen zu unterteilen, die vollständigen Bogen und die Glimmbogen. Als das unterscheidende Merkmal ist anzusehen, daß bei den ersteren die Anode bis zur Verdampfungstemperatur erhitzt ist, während bei den Glimmbogen die Anode kalt bleibt oder jedenfalls noch nicht in merklichem Maß verdampft. Die Vorgänge an der Kathode sind in beiden Klassen dieselben und eben die für die Bogenentladung zum Unterschied von der Glimmentladung typischen. Für abwegig hingegen halten wir es, eine gelegentlich beschriebene[1]) Entladungsform mit kalter Kathode und heißer verdampfender Anode als eine Sonderform des Glimmbogens, also als eine Bogenentladung zu bezeichnen. Denn bei dieser Form handelt es sich um eine wirkliche Glimmentladung und nicht um einen Bogen und es sind lediglich thermische Zufälligkeiten, welche diese Form von der regulären Glimmentladung mit beiderseits kalten Elektroden unterscheiden. Die beiden genannten Klassen stimmen überein mit den von Cady am Eisenbogen untersuchten und von ihm als erstes und zweites Stadium bezeichneten Formen und es scheint uns deshalb die Einführung und scharfe Unterscheidung gerade dieser beiden Formen oder Zustände der Bogenentladung physikalisch durchaus gerechtfertigt zu sein. Die Untersuchungen von Hagenbach haben dann eine Verfeinerung und einen Fortschritt gebracht durch eine genauere Betrachtung der Verhältnisse an den Elektroden. Es sind nämlich in einem Metallbogen zwei Kathodenfälle (am Metall M und am Oxyd O) möglich und vier Anodenfälle (mit ausgedehnter Glimmlichtbedeckung G_1 und mit konzentrierter Glimmlichtbedeckung G_2 an kalter Anode sowie mit verdampfendem Metall G_3M und verdampfendem Oxyd G_3O) und es sind deshalb im ganzen acht verschiedene Bogenformen denkbar, von denen bisher sieben beobachtet wurden. Man kann dies in das folgende übersichtliche Schema bringen, in das wir die Hagenbachsche Bezeichnung der Formen eingeschrieben haben (Form 1—3, 1_a—3_a, 3_b):



2. Eine Wiederholung der von Cady beschriebenen Versuche führte uns zunächst zu einer Bestätigung aller seiner Angaben; am Eisenbogen haben wir dann den Übergang vom Glimmbogen zum vollständigen Bogen etwas genauer untersucht. Die Messungen wurden vorgenommen für

1) W. G. Cady u. H. D. Arnold, Physik. Zeitschr. **8**, 890, 1907; W. G. Cady, ebd. **14**, 296, 1913.

2) A. Hagenbach, Physik. Zeitschr. **10**, 649, 1909; **12**, 1015, 1911; A. Hagenbach u. H. Veillon, ebd. **11**, 833, 1910; E. Banderet, Diss. Basel 1912; W. Frey, Ann. d. Phys. **49**, 937, 1916.

1) W. G. Cady, **14**, 296, 1913.

Elektroden von passend gewählten Dicken, nämlich derart, daß die Elektrodenkuppen sich in schmelzflüssigem Zustand befanden und ihre Größe und Form unverändert beibehielten. Bis zu Stromstärken von 2 Amp. betrug die Dicke des Kathodenstabes 2 mm, die des Anodenstabes 3 mm; bei höheren Stromstärken waren die Dicken 3 und 5 mm. Für die Versuche in Stickstoff und bei Unterdruck bewährte sich auch hier das früher[1]) schon benutzte Metallgefäß mit Wasserkühlung und einem Schauloch. Wie noch bemerkt sei, beziehen sich alle unsere Angaben auf die Bogenformen zwischen Elektroden, die mit einer Kuppe aus Eisenoxyd bedeckt waren. In freier Luft bilden sich solche Kuppen von selbst, für die Untersuchung in Stickstoff wurden sie durch eine vorhergehende Formierung in Luft hergestellt, um in beiden Gasen dieselben Verhältnisse zu haben. Außerdem erwies es sich auch an sich als vorteilhaft, da — wie schon Cady erwähnt — an oxydierten Elektroden der Glimmbogen viel leichter zu erhalten ist und da die Verhältnisse an derartigen Elektroden besonders konstant zu sein scheinen. Wir haben es im folgenden also stets zu tun mit den *a*-Formen bzw. mit der Form 3b. Die Charakteristiken hatten in Luft und Stickstoff qualitativ dieselbe

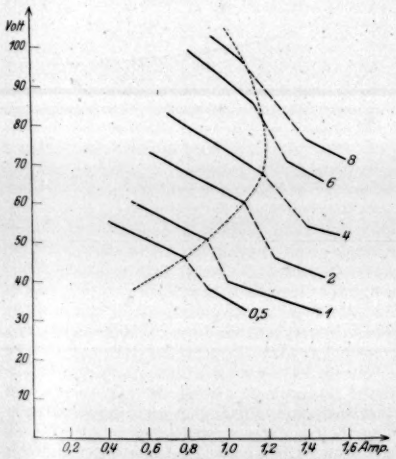


Fig. 1.

Form; in Fig. 1 sind für Bogenlängen zwischen 0,5 und 8 mm solche Charakteristiken für den Bogen in Luft nach unseren Messungen gezeichnet. Überlappungen der beiden Charakteristikenzweige und also je zwei Spannungswerte zu einem Wert der Stromstärke, wie sie Cady und insbesondere Hagenbach über weite Stromstärkebereiche erhalten haben, konnten auch wir bei vorsichtiger Änderung des Vorschaltwiderstandes vor allem bei tieferen Drucken und nachdem die Entladung sich erst einmal eingebrannt hatte, beobachten. An Stelle der in der Fig. 1 gezeichneten Kurven hätte man also eigentlich parallelogrammförmige Kurvenzüge zu zeichnen[1]), die sich im kritischen Gebiet aus je zwei Charakteristikenzweigen und aus zwei Übergangsgeraden zusammensetzen. Wir kommen darauf noch zurück und wollen hier nur bemerken, daß uns vor allem der Übergang in der Richtung Glimmbogen → vollständiger Bogen interessierte und für diesen sich die in der Fig. 1 gezeichnete Sachlage als quantitativ recht genau festlegbar und reproduzierbar ergab.

Im einzelnen haben wir folgende Gesetzmäßigkeiten gefunden, wobei für die quantitative Bewertung allerdings zu bemerken ist, daß die Spannungsstürze nicht durch die Charakteristiken allein gegeben sein werden, sondern daß sie vermutlich auch von den Stabilisierungsbedingungen (Neigung der Widerstandsgerade) abhängen; physikalisch einwandfrei wären sie wohl am besten zu definieren durch die kürzesten orthogonalen Abstände zwischen den sich überlappenden Charakteristikenzweigen.

a) Die Grenzstromstärke, bei der der Umschlag erfolgt, nimmt wie Fig. 1 zeigt, mit zunehmender Bogenlänge zu, jedoch nicht dauernd, sondern nur bis zu einem Maximum, um dann wieder abzunehmen.

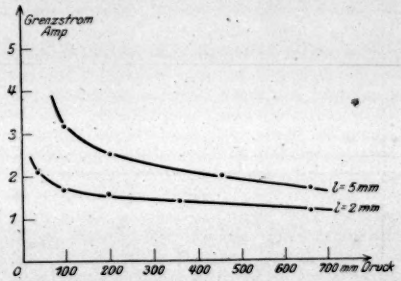


Fig. 2.

b) Die Grenzstromstärke steigt mit abnehmendem Druck, wie dies aus Fig. 2 für zwei Bogenlängen zu entnehmen ist.

1) Physik. Zeitschr. **28**, 605, 1927, Fig. 2.

1) Vgl. z. B. die Figur in der Arbeit von Cady, Physik. Zeitschr. **14**, 296, 1913.

c) Die Spannung, bei welcher der Umschlag erfolgt, nimmt mit zunehmender Bogenlänge zu

Fig. 3.

und zwar nach Fig. 3 in recht guter Annäherung linear.

d) Auch der mit dem Umschlag verbundene Spannungssturz nimmt mit zunehmender Bogenlänge zu, wofür die Fig. 4 den Beleg gibt.

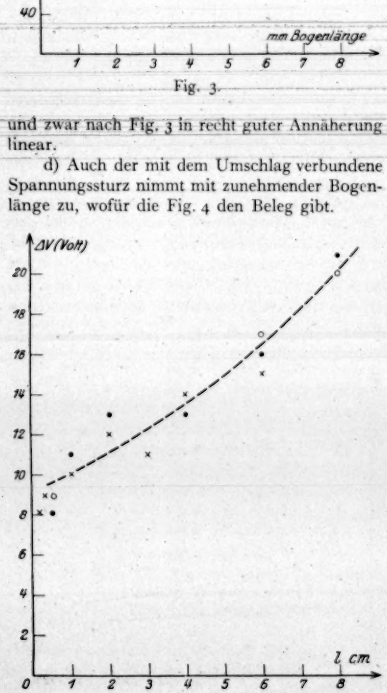


Fig. 4.

Wir werden aus diesen Befunden später noch einige wichtige Folgerungen ziehen. Hier sei nur noch bemerkt, daß die Grenzstromstärke-Druckkurve (vgl. dazu die schematische Fig. 5) in der Strom-Druckebene den Existenzbereich des Glimmbogens von dem des vollständigen Bogens abtrennt, und daß der Existenzbereich des vollständigen Bogens umso kleiner wird, je kleiner der Druck bzw. je größer die Bogenlänge ist. Dies macht in einfacher Weise verständlich, warum in der Arbeit von Banderet bei der verhältnismäßig großen Bogenlänge von 2 cm bei tieferen Drucken nur noch der Glimmbogen untersucht werden konnte (umgekehrt erhält man bei höheren Drucken und insbesondere bei Atmosphärendruck den Glimmbogen nur, wenn man mit der Stromstärke genügend weit heruntergeht). Von Einfluß ist wahrscheinlich auch gewesen, daß Banderet mit Elektrodenstäben von 10 mm Dicke gearbeitet hat und deshalb die Stirnfläche der Anode nicht aus einer homogenen Kuppe bestand.

3. Den Übergang vom Glimmbogen in den vollständigen Bogen kann man (Fig. 5) erzwingen auf zweierlei Weise, nämlich durch Steigerung des Druckes bei konstanter Stromstärke oder durch Steigerung der Stromstärke bei konstantem

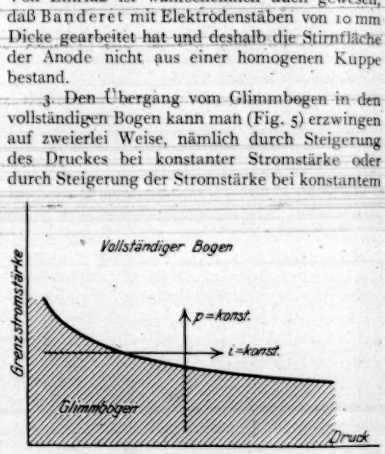


Fig. 5.

Druck. Wir haben die beiden Arten des Überganges an dem stark vergrößerten Projektionsbild verfolgt; die Bilder sind wegen der verschiedenen Farben der einzelnen Entladungsteile von großer Schönheit; sie lassen sich auch leicht photographisch festhalten, eine Wiedergabe unserer Aufnahmen ist im Hinblick auf die von Hagenbach bereits veröffentlichten Bilder aber hier entbehrlich. Das Wesentliche scheinen uns die folgenden Feststellungen zu sein, die sich auf die Beobachtungen in Stickstoff beziehen, in Luft aber abzüglich einiger hier nicht interessierender Einzelheiten ganz ebenso gelten.

Wenn wir unsere Beobachtungen zunächst einfach beschreiben und uns dabei, lediglich zur Vereinfachung der Ausdrucksweise, bezüglich des Aussehens der anodischen Entladungsteile der Hagenbachschen Nomenklatur (Form 1—3) bedienen, ergibt sich folgendes Bild: Steigert man bei konstanter genügend großer Stromstärke den Druck, so geht die Form 1 zuerst ganz kontinuierlich in die Form 2 über, d. h. die wie eine

diffuse Haut über die Anode gezogene Glimmlichtbedeckung zieht sich allmählich in ihrem zentralen Teil in eine violette pilz- oder kugelförmige Ansatzstelle zusammen; steigert man den Druck weiter, so beginnt sich ebenso kontinuierlich die Form 3 zu entwickeln; d. h. die Anode beginnt zu verdampfen und ihre Umgebung leuchtet dann in dem charakteristischen bläulichen Licht des Eisendampfes. Bemerkenswert ist, daß auch dann noch im zentralen Teil des anodischen Lichtes die violette Ansatzstelle, die bei Form 2 allein vorhanden war, zunächst deutlich sichtbar bleibt. Während der Umbildung der Form 1 in die Form 2 ist in der Charakteristik keinerlei Unstetigkeit zu bemerken. In einem bestimmten Entwicklungsstadium der Form 3 hingegen (d. h. also, nachdem die Anode bereits deutlich begonnen hat, Dampf abzugeben), fällt plötzlich die Brennspannung ab und die Ausbildung dieser Form schreitet spontan bis zu einem stationären Endzustand fort. Vermindert man den Druck, so sind die Erscheinungen die folgenden. Wenn sich bei kleinen Stromstärken der Bogen im Glimmzustand (Form 2) befindet, so verschwindet bei etwa 400 mm der violette pilzförmige Ansatz und es bleibt nur die gleichförmige diffuse Bedeckung der Anode übrig (Form 1). Wenn sich bei größeren Stromstärken (oberhalb des Umschlagpunktes) der Bogen im vollständigen Zustand (Form 3) befand, wird mit abnehmendem Druck der violette Pilz wieder sichtbar, zunächst weiterhin zusammen mit der scharf begrenzten verdampfenden Ansatzstelle und der bläulichen Dampfhülle. Dann beginnt bei etwa 100 mm die gleichförmige diffuse Bedeckung sichtbar zu werden, die sich immer weiter ausdehnt und bei etwa 20 mm die große Anodenkuppe überzieht, während zugleich die Temperatur der Anode abnimmt, bis die Verdampfung vollständig aufgehört hat. Steigert man jedoch bei konstantem Druck die Stromstärke, so ist je nach dem Druck von Anfang an die Form 2 bereits vorhanden oder nicht; im ersteren Fall bleibt diese Form dann auch weiterhin bestehen, bis sie kontinuierlich in den Beginn der Form 3 übergeht, in letzterem erscheint sie überhaupt nicht. Die Form 2 also kann man wie es scheint durch Änderung der Stromstärke allein nicht erzeugen.

Es gewinnen nun in diesem Zusammenhang auch Beobachtungen an Interesse, die der eine von uns (Seeliger) schon vor längerer Zeit gemeinsam mit Herrn Schmekel angestellt hatte, und die sich auf die Veränderungen im Aussehen der positiven Säule und der anodischen Ansatzstelle der Entladung beim Übergang der Glimmentladung in die Bogenentladung bezogen.

Wie wir früher gezeigt haben[1]), entwickelt sich der kathodische Brennfleck der Bogenentladung kontinuierlich aus der Glimmlichtbedeckung der Kathode. Nach der seit langem bekannten Abhängigkeit der Säulenlänge vom Kathodenfall bzw. von der Stromstärke ist es ohne weiteres verständlich, daß die positive Säule dabei zuerst gegen die Anode zurückgedrängt wird, wenn der Kathodenfall zunimmt, daß sie aber dann sich wieder gegen die Kathode hin vorschiebt, wenn das Charakteristikenmaximum überschritten ist und daß sie endlich sprungweise bis unmittelbar an die Kathode vorschießt, wenn der Brennfleck sich ausbildet und der Kathodenfall absinkt. Man kann in diesem Verhalten der Säule eine schöne direkte Illustration und Widerspiegelung der Größe des Kathodenfalls sehen. Wichtiger sind Beobachtungen über die Änderungen des Säulenquerschnitts und der anodischen Ansatzstelle. Wir haben solche angestellt an einer reinen *Hg*-Anode und an einer Kupferanode; um die Vorgänge an der Anode und in der Säule unabhängig und losgelöst von den Vorgängen an der Kathode untersuchen zu können, benutzten wir eine Glühkathode und zwar teils eine fremdgeheizte Oxydkathode der üblichen Art, teils eine aus einem Platinstreifen oder einer Wolframspirale hergestellte Kathode, die sich nach Zündung der Entladung von selbst auf Weißglut hielt.

Die Erscheinungen an der Kupfer- und an der *Hg*-Anode sind in allen wesentlichen Punkten dieselben, ebenso konnten wir keinen prinzipiellen Unterschied zwischen den Erscheinungen an einer Anode aus technisch reinem und aus im Vakuum destilliertem *Hg* und zwischen denen in Bombenstickstoff und in Stickstoff finden, der über glühendem Kupfer nach sorgfältiger Trocknung möglichst von Sauerstoff befreit worden war. Wir beziehen uns im folgenden auf die Beobachtungen an einer Anode aus reinstem im Vakuum destillierten Quecksilber in reinem Stickstoff, die aus einem Quarzrohr halbkugelig hervorschaute. Mit steigendem Strom zieht sich die anodische Ansatzfläche der Entladung zusammen und es entsteht aus der Form 1 die Form 2 mit einer Ansatzstelle in Form eines hellen weißen Kügelchens. Die Ausbildung dieser Form 2 erfolgt durchaus kontinuierlich und ist bei umso kleinerer Stromstärke $i = I_1$ bereits vollendet, je höher der Druck ist. Bei weiterer Steigerung der Stromstärke aber erfolgt nun eine Kontraktion der Säule und zwar bei genügender Stabilisierung ebenfalls kontinuierlich. Die Säule zieht sich zusammen in einen Entladungskanal von kleinem Querschnitt. Auch die Stromstärke

1) Physik. Zeitschr. **27**, 730, 1926.

$i = I_2$, bei der diese Kontraktion vollendet ist, hängt vom Gasdruck ab und nimmt mit zunehmendem Druck ab. Die folgende Tabelle gibt, soweit sich Zahlenwerte überhaupt festlegen lassen, diese Abhängigkeiten wieder:

p(cm)	I_1 (mA)	I_2 (mA)
15	23	95
10	25	95
5	30	110
1	70	150
0,3	110	—

Die Ausbildung beider Formen erfolgt innerhalb eines umso kleineren Strombereiches, je höher der Druck ist und bei den hohen Drucken bereits so rasch, daß man nur bei sehr langsamer Stromstärkeänderung nicht den Eindruck eines plötzlichen Umschlages in die neue Form gewinnt. Eine Trennung zwischen den Formen 2 und der folgenden Entwicklungsstufe in Gestalt der Form 3 läßt sich an einer Quecksilberanode natürlich überhaupt nicht mehr vornehmen. Die Beobachtungen an der Kupferanode deuteten aber darauf hin, daß auch der Übergang von 2 zu 3 parallel gehend mit der beschriebenen Kontraktion der Säule und der zunehmenden Temperatursteigerung der Anode ganz kontinuierlich erhalten werden kann.

4. Wenn auch die Stabilisierungsbedingungen, unter denen der Übergang der einzelnen Formen ineinander kontinuierlich erhalten werden kann, noch genauer untersucht werden müßten, so läßt sich aus den geschilderten Beobachtungen doch mit Sicherheit entnehmen, daß solche kontinuierliche Übergänge überhaupt möglich sind, und es wäre ja auch recht merkwürdig, wenn dies nicht der Fall wäre. Immerhin bleiben noch manche Fragen offen, zu denen einige ergänzende Bemerkungen zu machen nicht unnötig ist.

a) Wie erwähnt, haben wir bei Steigerung der Stromstärke eine ganz kontinuierliche Entwicklung der Form 2 aus der Form 1 beobachtet und dabei ebenso kontinuierlich den linken Ast der in Fig. 1 gezeichneten Charakteristiken erhalten. „Optisch" also konnten wir die beiden Formen 1 und 2 unterscheiden, nicht aber „elektrisch". Dies widerspricht zwar natürlich durchaus nicht dem Ergebnis der Untersuchungen von Hagenbach und Banderet, daß die Form 2 sich von der Form 1 durch die Größe des Anodenfalls unterscheidet, es ergibt sich aber eine Diskrepanz mit dem von Hagenbach am Kupferbogen erhaltenen Ergebnis, daß man für die beiden Formen zwei voneinander getrennte Charakteristiken aufnehmen kann. An der Richtigkeit dieser Feststellung Hagenbachs ist nicht zu zweifeln, so daß hier also tatsächlich eine Schwierigkeit, und zwar wie sich sogleich zeigen wird, eine Schwierigkeit von gewisser grundsätzlicher Bedeutung vorliegt. Hagenbach hat die beiden Charakteristiken, soweit aus seiner Darstellung der Versuchsmethodik zu entnehmen ist, nicht als ganze durchlaufen können, sondern er hat es mit einem Hin- und Herspringen der Entladung zwischen jenen beiden Formen zu tun gehabt und hat aus den Extremalwerten der Brennspannung die beiden Charakteristiken zusammengesetzt. Durch diesen methodischen Kunstgriff wird es möglich, die beiden Charakteristiken experimentell festzulegen, und man kann auch mit Hagenbach an sich von „verschiedenen Graden der Stabilität von Entladungsformen" sprechen und sie durch die „Häufigkeit" des Auftretens einer Form unter den jeweils gegebenen Bedingungen beschreiben. Wenn jedoch wie hier unter scheinbar denselben Bedingungen zwei Formen auftreten, so kann tatsächlich nur eine von ihnen stabil sein, während die andere weniger stabile eben labil ist. Wir sind der Ansicht, daß sich bei dem Wechsel zwischen den beiden Formen die Versuchsbedingungen geändert haben. Diese Annahme hat schon Cady vorgeschlagen und durch Versuche begründet. Er vermutet, „daß die Zusammenziehung der positiven Säule in der Form 2 auf Besonderheiten oder Verunreinigungen der Anodenoberfläche beruht . . ." und dieser Auffassung möchten wir uns anschließen, allerdings mit der Einschränkung, daß nicht immer und unter allen Umständen derartige Ansatzkeime für die Kontraktionsstellen vorhanden sein müssen, sondern daß bei genügender Steigerung von Druck oder Stromstärke die Kontraktion auch ohne sie kontinuierlich stattfindet. Unsere Versuche an einer extrem reinen Quecksilberanode und an der Eisenoxydanode haben dies gezeigt und gerade die letzteren scheinen uns gut in unser Bild zu passen. Denn wir haben die kontinuierliche Zusammenziehung der anodischen Ansatzstelle und die kontinuierliche Ausbildung der Form 2 nur erhalten an einer Eisenoxydkuppe, die vorher mit einer homogenen, glatten, aus dem Schmelzfluß erstarrten Oberfläche versehen worden war und an der die Möglichkeit einer Verunreinigung durch ein Oxydpartikelchen von selbst ausscheidet. Schematisch (Fig. 6) stellt sich die Sachlage bei diesen kontinuierlichen Übergängen u. E. so dar, daß man es mit einer Mischcharakteristik zwischen den fiktiven Charakteristiken der beiden reinen Formen 1 und 2 zu tun hat.

b) Hinsichtlich des Überganges der Form 2 in die Form 3 ist zunächst festzustellen, daß wir für den Beginn dieses Überganges, nämlich für den Beginn der Dampfbildung an der Anode, einen kontinuierlichen Verlauf mit Sicherheit

beobachten konnten; die Grenze zwischen den beiden Formen ist also optisch eine fließende. Weiterhin beobachtet man dann aber stets, daß von einem gewissen Entwicklungsstadium an der Prozeß spontan weitergeht und sich unter Spannungssturz die Ausbildung der Form 3 vollendet. Wir haben uns den Mechanismus des Umschlages

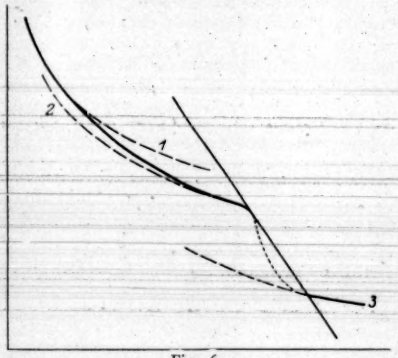


Fig. 6.

offenbar so vorzustellen, daß mit zunehmender Stromstärke die positive Säule sich kontrahiert und hierdurch das Produkt aus Anodenfall und Stromdichte an der Anode steigt. Die Anode beginnt zu verdampfen, die Dichte des Gases + Dampfes vor ihr nimmt zu und die Kontraktion geht deshalb in verstärktem Maß weiter. Diese Vorstellung ist in der Tat geeignet, die experimentellen Befunde im einzelnen verständlich zu machen: 1. Die Charakteristik fällt von einem bestimmten Wert der Stromstärke an steil ab (Fig. 6), die Form 2 wird instabil und zwar praktisch in weiten Grenzen unabhängig von den Konstanten des äußeren Stromkreises. Dies berechtigt, von einer Grenzstromstärke und einem Umschlagpunkt zu sprechen. Es möge noch dahingestellt bleiben, ob überhaupt nicht und unter keinen Umständen — wie dies nach den verfeinerten Stabilitätsuntersuchungen von Dällenbach durchaus möglich sein könnte — ein kontinuierlicher Übergang, zu erreichen ist. In diesem Fall würde natürlich eine Abhängigkeit der Grenzstromstärke von den Stabilisierungsbedingungen (Neigung der Widerstandsgerade) zu erwarten sein. In der umgekehrten Richtung vollständiger Bogen → Glimmbogen liegen die Dinge wie leicht einzusehen ist, natürlich etwas anders und es ist also verständlich, daß man Überlappungen der beiden Äste der Charakteristik erhalten kann. 2. Da bei der Kontraktion der Säule sowohl die Stromstärke wie der Druck eine Rolle spielen, wird nun verständlich, warum die Grenzstromstärke mit abnehmendem Druck zunimmt. 3. Daß die Grenzstromstärke mit zunehmender Bogenlänge zunimmt, hat Cady bereits dadurch erklärt, daß zu der Heizung der Anode durch die Stromarbeit im Anodenfall noch eine Heizung durch die benachbarte Kathode kommt und daß dieser letztere Anteil umso kleiner ist, je größer die Bogenlänge ist. Die von uns festgestellte Abnahme der Grenzstromstärke jenseits einer gewissen Bogenlänge ließe sich allerdings nicht so einfach erklären; verschiedene sich hier bietende Möglichkeiten zu diskutieren, hat ohne diesbezügliche weitere Messungen kaum Zweck. 4. Die Zunahme des Spannungssturzes mit der Bogenlänge findet ihre Erklärung vermutlich dadurch, daß zu der konstanten Differenz der Anodenfälle in den Zuständen 2 und 3 eine mit der Bogenlänge wachsende Differenz der in der Säule liegenden Spannungsfälle kommt; in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen hätte man dann in der Tat ein ungefähr lineares Anwachsen des Spannungssturzes mit der Bogenlänge zu erwarten.

5. Ein Vergleich der in Fig. 1 gezeichneten Charakteristiken mit den schon von Ayrton für den Kohlebogen aufgenommenen, die in Fig. 7 zum Teil wiedergegeben sind, scheint sogleich auf eine recht weitgehende Analogie zwischen dem Übergang vom Glimmbogen zum vollständigen Bogen und dem Übergang vom

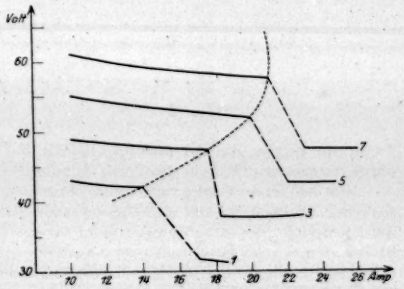


Fig. 7.

ruhigen in den zischenden Zustand hinzuweisen, die sich bei genauerer Betrachtung sogar bis auf die Einzelheiten erstreckt. Die Grenzstromstärke ist in beiden Fällen in qualitativ derselben Weise von der Bogenlänge abhängig und auch die Spannung, bei welcher der Umschlag erfolgt, steigt in beiden Fällen linear mit der Bogenlänge. Auch die Metallbogen beginnen gerade beim Umschlag zu zischen[1]) und in beiden Fällen spielen

1) Vgl. dazu eine demnächst in dieser Zeitschr. erscheinende Mitteilung von Ewest und Rüttenauer über Beobachtungen am Wolframbogen.

offenbar Vorgänge an der Anode die Hauptrolle[1]); denn wie schon Cady zeigte und wir bestätigen konnten, sind die Verhältnisse hinsichtlich der Zischstromstärke in einem Bogen mit einer Metallkathode und einer Kohleanode dieselben wie in einem Reinkohlebogen, sie sind hingegen in einem Bogen mit einer Metallanode und einer Kohlekathode dieselben wie in einem Reinmetallbogen. Diesen Tatsachen stehen jedoch andere gegenüber, die die Analogie zwischen dem Umschlagspunkt der Metallbogen und dem Zischpunkt des Kohlebogens ernstlich stören. Während nämlich nach Fig. 2 für den Eisenbogen die Grenzstromstärke mit abnehmendem Druck steigt, fanden wir für den Kohlebogen eine Abnahme der Zischstromstärke mit abnehmendem Druck; Fig. 8 zeigt dies für eine Bogenlänge von

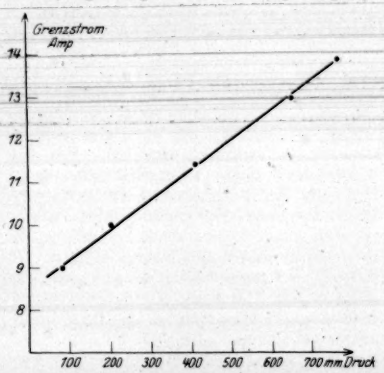


Fig. 8.

2 mm, die größte, die wir mit den uns zur Verfügung stehenden Mitteln benutzen konnten.

Nun hat schon Cady, allerdings ohne überzeugende Begründung, die Ansicht vertreten, daß der Zischpunkt des Kohlebogens nicht identisch ist mit dem Umschlagspunkt des Glimmbogens in den vollständigen Bogen. Er hat dabei in einer kurzen Bemerkung und leider ohne jede nähere Angabe mitgeteilt, daß es ihm gelungen sei, unterhalb des Zischpunktes noch eine andere Diskontinuitätsstelle in der Charakteristik festzustellen, die dem genannten Umschlag entsprechen sollte. Wir haben nach dieser Kontinuitätsstelle in Stickstoff und Luft bei allen Drucken zwischen 760 und 50 mm an gewöhnlichen sowohl wie an sorgfältig gereinigten und entgasten Kohlen ohne Erfolg gesucht, wenigstens konnten wir niemals mit wirklich überzeugender Sicherheit Anzeichen dafür finden. Die visuelle Beobachtung der im Zischpunkt auftretenden Erscheinungen an der Anode scheint uns aber zweifelsfrei zu zeigen, daß es sich dabei nicht um den Übergang vom Glimmbogen in den vollständigen Bogen handelt und auch der sehr hoch liegende Verdampfungs- bzw. Sublimationspunkt des Kohlenstoffs macht dies theoretisch sehr wenig wahrscheinlich. Wir sehen in dem Zischpunkt des Kohlebogens vielmehr die Analogie zu der Ausbildung der von Hagenbach an Metallbogen entdeckten Zischformen = a-Formen. Eine Fortsetzung der Versuche in einem Edelgas, wo die hier interessierenden Effekte frei von allen chemischen Nebeneffekten sein werden, ist beabsichtigt.

Dem Elektrotechnischen Verein Berlin haben wir für freigebige Bereitstellung von Mitteln, der Notgemeinschaft wiederum für die Gewährung eines Forschungsstipendiums zu danken.

Greifswald, 1. Februar 1928.

(Eingegangen 1. Februar 1928.)

1) Die merkwürdigen Beobachtungen von Pierucci (Nuov. Cim. **2**, 519, 1925) an Kohlebogen mit mehrfachen Kathoden, die dieser Annahme widersprechen, haben wir vergeblich zu reproduzieren versucht.

Die Anwendung der Debyeschen Dipoltheorie auf binäre Flüssigkeitsgemische.

Von John Warren Williams*).

I. Einleitung.

Die Untersuchung der Beziehungen zwischen der DK (Dielektrizitätskonstante) einer Substanz, ihrem Brechungsindex und ihrer chemischen Natur ist für die Physik und Chemie von beträchtlicher Bedeutung geworden. Die Entwicklung kann bis zum Clausius-Mosottischen Gesetz[1]) zurückverfolgt werden, das die Größe der DK, ε, auf den von den Molekülen eingenommenen Bruchteil, u, des Gesamtvolumens zurückführt mittels der Beziehung:

$$\varepsilon = \frac{1 + 2u}{1 - u} \quad \text{oder} \quad u = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}. \qquad (1)$$

Ein Grammolekül, M, einer Substanz von der Dichte, d, nimmt ein Gesamtvolumen $\frac{M}{d}$ ein. Das dabei von den Molekülen beanspruchte Eigenvolumen ist daher

$$P_0 = \frac{uM}{d} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{M}{d}. \qquad (2)$$

*) National Research Council Fellow.

1) Clausius, gesammelte Abh. Vol. II, S. 135, 1876; Mosotti, Mem. della Soc. ital. Sc. Modena **14**, 49, 1850.

Die Größe P_0 wird die Molekularpolarisation genannt. Es war im Sinne des Mosottischen Ansatzes natürlich, P_0 als eine Konstante anzusehen und Formel (2) als ein Ausdruck dafür zu benutzen, wie ε sich mit der Dichte ändert. Bald erkannte man aber, daß diese Formel viel öfter versagt, als die analoge Beziehung für die Molekularrefraktion, wie sie von Lorenz-Lorentz[2, 3]) abgeleitet worden ist.

$$P = \frac{u M}{d} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} \qquad (3)$$

[Gleichung (3) geht aus (2) hervor, wenn man nach Maxwell ε durch das Quadrat des Brechungsindex n ersetzt und gibt in vielen Fällen die Dichteabhängigkeit von n recht gut wieder, wenn P als konstant angenommen wird.] So fand man z. B., daß P_0 bei Änderung der Temperatur oder des Aggregatzustandes nicht konstant bleibt, und daß bei binären Gemischen ähnliche Schwierigkeiten auftreten. Diese Verhältnisse führten Debye[4]) zu der Annahme, daß bei der dielektrischen Polarisation neben einfachen Ladungsverschiebungen in den Molekülen außerdem noch eine Orientierung molekularer Dipole auftreten kann. Die Molekularpolarisation und daher auch die gemessene DK ist demnach das Ergebnis zweier Wirkungen: Ein erster Anteil an der Molekularpolarisation, der durch die Ladungsverschiebungen erzeugt wird und von der Temperatur unabhängig ist, während ein zweiter aus der Orientierung der permanenten Dipole hervorgehender Anteil, wie von Debye berechnet wurde, mit zunehmender Temperatur abnimmt. Wir erhalten daher für die Molekularpolarisation den Ausdruck

$$P_0 = \frac{4\pi}{3} N\gamma = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N\left(\gamma' + \frac{\mu^2}{3kT}\right), \qquad (4)$$

wobei:

N = Avogadrosche Zahl,

γ = Polarisierbarkeit eines Moleküls,

γ' = eine Konstante (Polarisierbarkeit durch Lagerungsverschiebung),

μ = das permanente Dipolmoment des Moleküls,

k = Boltzmannsche Konstante.

Diese Gleichung zeigt ohne weiteres die Art, wie sich die Molekularpolarisation mit der Temperatur ändert, denn wir können ja schreiben: $P_0 \cdot T = a + bT$, (5) wobei a und b von T unabhängig sind: $a = \frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2}{3k}$ und $b = \frac{4\pi}{3} N\gamma'$.

2) Lorenz, Wied. Ann. **11**, 70, 1880.
3) Lorentz, ibid. **9**, 641, 1880.
4) Debye, Physik. Zeitschr. **13**, 97, 1912; Marx, Handbuch der Radiologie **6**, 597, 1925.

Es sei hier ausdrücklich betont, daß die Anwendbarkeit dieser Formel nicht eine unbeschränkte ist: denn sie ist abgeleitet worden unter der zusätzlichen Voraussetzung, daß die gegenseitige Beeinflussung der Moleküle nach dem Clausius-Mosottischen Schema berechnet werden kann. Die Theorie ist deshalb in erster Linie zur Anwendung auf die DK von Gasen geeignet, bei denen die gegenseitige Wirkung überhaupt wegfällt. In einer Reihe von Arbeiten[5]) über die Temperaturabhängigkeit der DK von Gasen ist dann auch die Gültigkeit der Formel bestätigt und zur Berechnung von Werten für die Momente der Moleküle verwendet worden.

Bei der Anwendung auf Flüssigkeiten muß man vorsichtiger verfahren. Z. B. ist es nicht zulässig, einfach die DK selbst oder den Temperaturkoeffizienten einer reinen Flüssigkeit zur Berechnung von Dipolmomenten nach dieser Beziehung zu benützen. Hier treffen die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der Gleichung im allgemeinen nicht mehr zu. Dagegen können aus Flüssigkeitsgemischen, wie wir in dieser Arbeit zeigen wollen, unter besonderen Vorsichtsmaßregeln quantitative Schlüsse gezogen werden*).

Bezeichnen wir die Polarisierbarkeit eines Moleküls der ersten Substanz mit γ_1, die eines zweiten mit γ_2, so folgt aus (4):

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3}(n_1\gamma_1 + n_2\gamma_2), \qquad (6)$$

wobei n_1 und n_2 die Zahl der Moleküle pro cm³ bedeuten. [Da (6) aus (4) folgt, gelten diese und die nächsten Formeln natürlich nur unter den gleichen Voraussetzungen, wie (4).] Drücken wir die Konzentration in Molenbrüchen aus, so nimmt (6) die Form an,

$$P_{1,2} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{f_1 M_1 + f_2 M_2}{d} = f_1 P_1 + f_2 P_2, \qquad (7)$$

f_1, f_2 = Molenbruch der Komponente 1 bzw. 2.
M_1, M_2 = Molekulargewicht der Komponente 1 bzw. 2.
P_1, P_2 = Molekularpolarisation der Komponente 1 bzw. 2.

Diese Formel liefert uns eine Molekularpolarisation $P_{1,2}$ der Mischung, die sich aus der DK ε und der Dichte d unter Benutzung eines fiktiven Molekulargewichtes $f_1M_2 + f_2M_2$ berechnen läßt. Wir sehen, daß die Polarisation eine lineare

5) Jona, Physik. Zeitschr. **20**, 14, 1919; Weigt, ebd. **22**, 643, 1921; Sänger, ebd. **27**, 556, 1926; **28**, 445, 1927; v. Braunmühl, ebd. **28**, 141, 1927; Maske, ebd. **28**, 533, 1927; Zahn, Phys. Rev. **24**, 400, 1924; Watson, Proc. Royal Soc. A. **117**, 43, 1927 u. a.

*) Erstmals wurde diese Methode von Frl. Lange auf Anregung von Debye in diesem Sinne verwendet. Zeitschr. f. Phys. **33**, 169, 1925.

Funktion der Molenbrüche f_1 und f_2 ist, solange wir P_1 und P_2 als konstant ansehen dürfen.

Wir wollen nun diese Formel anwenden auf den Fall einer Lösung einer Dipolsubstanz in einer dipolfreien Substanz. Für die dipolfreie Substanz dürfen wir wohl die Molekularpolarisation P_1 von der Konzentration unabhängig ansehen. Wir untersuchen nun, wie unter diesen Voraussetzungen P_2 von der Konzentration der gelösten Substanz abhängt. Das Experiment zeigt, daß zweierlei eintreten kann. Bei gewissen Substanzen, z. B. Äthyläther in Benzol, finden wir die Molekularpolarisation P_2 unabhängig von der Konzentration, d. h. wenn wir $P_{1,2}$ als Funktion von f_1 auftragen, erhalten wir eine gerade Linie. Bei anderen Substanzen (und die Mehrzahl der Dipolsubstanzen gehört in diese Klasse) weist diese Kurve jedoch Maxima oder Minima auf. Das zeigt uns schon, daß in diesen Fällen unsere Formeln nicht ohne weiteres angewendet werden dürfen. Als Beispiel für diese zwei Gruppen sind in Tabelle I unsere Messungen an zwei Substanzen wiedergegeben[6]).

Tabelle I.

DK und Dichte von Flüssigkeitsgemischen. Temperatur 25° C.

Gruppe I. Benzol—Äthyläther.

f_1	d_4^{25}	ε	$P_{1,2}$	P_2
100	0,8731	2,282	26,73	54,50
75	0,8297	2,713	33,73	54,50
50	0,7881	3,183	40,65	54,50
25	0,7465	3,691	47,52	54,50
0	0,7077	4,265	54,50	54,50

Gruppe II. Benzol—Chlorbenzol.

f_1	d_4^{25}	ε	$P_{1,2}$	P_2
100	0,8731	2,282	26,73	82,0
90	0,8993	2,623	31,80	77,4
75	0,9361	3,131	38,42	74,5
50	0,9946	3,979	47,71	68,7
0	1,1011	5,610	61,84	61,8

Die Kolonnen der Tabelle bedeuten von links nach rechts: der Molenbruch f_1 des Lösungsmittels (in diesem Falle Benzol), die Dichte der Lösung d_4^{25} die beobachtete DK ε, die Molekularpolarisation der Lösung

$$P_{1,2} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{f_1 M_1 + f_2 M_2}{d}$$

und die Molekularpolarisation der zweiten Komponente $P_2 = \frac{P_{1,2} - f_1 P_1}{f_2}$.

6) Williams und Krchma, Jour. Amer. Chem. Soc. **49**, 1676, 1927.

Falls die Bedingungen für die Gültigkeit der Debyeschen Formeln erfüllt sind, können wir nun mit Hilfe von ihnen aus der Molekularpolarisation P_2 das elektrische Moment des gelösten Moleküls berechnen. Wie schon oben erwähnt, besteht die Molekularpolarisation P_2 aus zwei Teilen: der Polarisation infolge Ladungsverschiebungen, P_2'', und der Polarisation infolge der Orientierung fertiger Dipole P_2'. Wir können also schreiben $P_2' = P_2 - P_2''$.

P_2'' wird annäherungsweise berechnet nach der Lorenz-Lorentzschen Formel: $P_2'' = \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \frac{M}{d}$, wobei n_0 der Brechungsindex des gelösten Stoffes extrapoliert für die Frequenz ∞ bedeutet. Diese Extrapolation kann nur ausgeführt werden, wenn die Substanz keine ultraroten Absorptionen zeigt. Wenn dieses Vorgehen infolgedessen auch nicht als ganz exakt angesehen werden kann, so gibt es doch manchmal, insbesondere für typische Dipolmolekeln, einen genügend genauen Wert für den Teil P_2''. Eine Umgehung dieser Schwierigkeit läßt sich nur durch Messung des Temperaturkoeffizienten der DK sehr verdünnter Lösungen erreichen.

Als Beispiel für die Art der Ausrechnung eines elektrischen Momentes führen wir den Fall des Äthyläthers an:

$P_2' = P_2 - P_2'' = 54{,}5 - 23{,}0 = 31{,}5\ \mathrm{cm}^3$.

$P_2' = \frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2}{3kT} = 31{,}5\ \mathrm{cm}^3$.

$(N = 6{,}06 \cdot 10^{23},\ k = 1{,}37 \cdot 10^{-16})$

$T = 298^0$.

$\mu =$ elektrisches Moment des Moleküls $= 1{,}22 \cdot 10^{-18}$.

Für die Moleküle der Gruppe (2) müssen wir nur noch entscheiden, welchen Wert von P_2 wir zur Berechnung verwenden wollen. Offenbar müssen wir P_2 für unendliche Verdünnung extrapolieren. Dann ist jedes Dipolmolekül vollständig von dipollosen umgeben und die störenden Wirkungen der Dipolmoleküle untereinander (Assoziation) fallen weg. Diesen Wert werden wir also im folgenden verwenden und zeigen, daß dann die Theorie zu brauchbaren Resultaten führt.

II. Die experimentellen Ergebnisse.

Es sollen nun im folgenden in zusammengefaßter Form die Ergebnisse von Untersuchungen wiedergegeben werden, die in den letzten zwei Jahren im Physikalisch-Chemischen La-

boratorium der „University of Wisconsin" ausgeführt worden sind[7]).

In den hier zitierten Abhandlungen wurden die Ergebnisse der Experimente in Tabellen analog Tabelle I wiedergegeben. Vier dipolfreie Lösungsmittel wurden verwendet: Benzol, Kohlenstofftetrachlorid, Schwefelkohlenstoff und Hexan. Tabelle II enthält die Ergebnisse, berechnet aus der DK, dem Brechungsindex und der Dichte: Die Kolonnen bedeuten von links nach rechts: Name der Substanz, Hinweis auf frühere Publikationen[7]), die Molekularpolarisation P_2 der gelösten Substanz in unendlicher Verdünnung, die der Deformierbarkeit entsprechende Molekularpolarisation P_2'', der Richtungsanteil P_2' und das elektrische Moment μ.

Mit wenigen Ausnahmen sind die Moleküle, deren Momente hier bestimmt worden sind, bekannte organische Verbindungen, sowohl aus der aliphatischen wie aus der aromatischen Reihe. Die DK wurde mit einer elektrischen Resonanzmethode, beschrieben in einem früheren Artikel[8]), bestimmt, ausgenommen im Falle der Lösungen in Kohlenstofftetrachlorid[7, II]), für die eine Kapazitätsbrücke benutzt wurde. In allen Fällen wurde mit einer Frequenz von 10^6 Schwingungen pro Sekunde gearbeitet. Die Messungen wurden in einem Thermostaten bei 25^0 C ausgeführt. Die Dichtebestimmungen der Lösungen wurden mit einem Ostwald-Sprengelschen Pyknometer bei 25^0 C vorgenommen. Die gewöhnlichen Vorsichtsmaßregeln für exakte Messungen wurden immer beachtet. In den meisten Fällen wurde der Brechungsindex den Tafeln von Landolt-Börnstein oder den „International Critical Tables" entnommen.

III. Diskussion der Resultate.

Die in Tabelle II aufgeführten Moleküle können in die drei folgenden Gruppen eingeteilt werden:

Gruppe I. Moleküle, die kein Moment tragen:

1. Benzol,
2. Kohlenstofftetrachlorid,
3. Schwefelkohlenstoff,
4. Hexan,
5. Zinnjodid,
6. p-Xylol,
7. p-Dinitrobenzol.

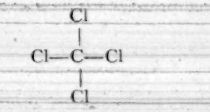
Gruppe II. Moleküle, die sicher ein Moment tragen:

Alle Moleküle, ausgenommen die der Gruppe I und III.

Gruppe III. Moleküle, bei denen die Existenz eines Dipolmomentes noch fraglich erscheint:

1. 1-3-5 Trinitrobenzol,
2. Naphtalin,
3. Jod.

Durch strukturchemische Überlegungen hätte man voraussehen können, daß einige Moleküle der Gruppe I symmetrisch sein und daher kein Moment aufweisen würden. Das ist besonders der Fall für CCl_4 und $Sn\,J_4$, die durch die Projektionsformeln dargestellt werden können:



Das Benzolmolekül ist von besonderem Interesse wegen der verschiedenen Konfigurationen, die ihm besonders von organischen Chemikern zugeschrieben worden sind. Man kann sagen, daß praktisch auf Grund jeder dieser Vorstellungen ein Moment o erwartet werden müßte. Ob wir die ebene oder die räumliche Anordnung betrachten, immer fallen die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen zusammen. Die hier ausgeführten Messungen an CS_2 zeigen, daß das Moment kaum von o verschieden ist. Als fraglich muß jedoch noch gelten, ob das analoge CO_2 ein festes Moment besitzt oder nicht. Die Experimente von Zahn[5]) weisen darauf hin, daß das Moment praktisch = o ist, während eine neuere Messung von von Braunmühl[5]) den Wert $0{,}14 \cdot 10^{-18}$ zu geben scheint*). Sollte CO_2 einen von o verschiedenen Wert für das Moment zeigen, so müßte man das auch bei CS_2 erwarten. Aber bei den Näherungen, die für die Berechnung des Momentes aus Flüssigkeitsgemischen nötig sind, ist es sehr schwierig, ein so kleines Moment mit Sicherheit nachzuweisen, so daß für diesen Fall zu Untersuchungen an Gasen Zuflucht genommen werden muß. Es kann jedoch kein Zweifel bestehen, daß CS_2 für die Bestimmung von Dipolmomenten gut als dipolfreies Lösungsmittel angesehen werden kann, denn die Ergebnisse solcher Messungen stimmen ausgezeichnet überein mit denen in anderen Lösungsmitteln.

Die Moleküle der zweiten Gruppe sind unsymmetrisch und daher ihrer Natur nach polar.

7) J. Williams and Krchma, Jour. Amer. Chem. Soc. 49, 1676, 1927; II. Krchma and Williams, ibid. 49, 2408, 1927; III. Williams and Allgeier, ibid. 49, 2416, 1927; IV. Williams and Ogg, ibid. **50**, 94, 1928; V. Williams and Schwingel, ibid. **50**, 1928.

8) Williams and Krchma, Jour. Amer. Chem. Soc. 48, 1888, 1926.

*) Während des Druckes erschien eine neue Arbeit von Stuart (Naturwiss. **16**, 27, 1928), in der für das Moment von CO_2 der Wert $0{,}00 \pm 0{,}02 \cdot 10^{-18}$ angegeben wird.

Tabelle II*).

a) Lösungsmittel: Benzol.

Molekül	Abhandlung	P_2	P_2''	$P_2' = P_2 - P_2''$	μ
Toluol	I	36,3	36,3	6,0	$0{,}52 \cdot 10^{-18}$
o-Xylol	I	40,8	35,0	5,8	$0{,}52 \cdot 10^{-18}$
p-Xylol	I	36,7	35,5	1,2	$0{,}06 \cdot 10^{-18}$
Nitrobenzol	V	348	32,0	316	$3{,}90 \cdot 10^{-18}$
o-Dinitrobenzol	V	800	35	765	$6{,}05 \cdot 10^{-18}$
m-Dinitrobenzol	V	338	35	303	$3{,}81 \cdot 10^{-18}$
p-Dinitrobenzol	V	37,0	34	3	$0{,}32 \cdot 10^{-18}$
1-3-5-Trinitrobenzol	V	64,5	40	24,5	$1{,}08 \cdot 10^{-18}$
o-Nitrotoluol	V	331	38	293	$3{,}75 \cdot 10^{-18}$
m-Nitrotoluol	V	407	38	369	$4{,}20 \cdot 10^{-18}$
p-Nitrotoluol	V	463	38	425	$4{,}50 \cdot 10^{-18}$
Benzoesäure	III	43,5	24,6	18,9	$1{,}0 \cdot 10^{-18}$
Phenol	III	89,0	27,7	61,3	$1{,}70 \cdot 10^{-18}$
Chlorbenzol	I	82,0	30,2	51,8	$1{,}55 \cdot 10^{-18}$
Hexan	IV	30,5	29,6	0,9	$0{,}05 \cdot 10^{-18}$
Schwefelkohlenstoff	IV	22,2	21,1	1,1	$0{,}06 \cdot 10^{-18}$
Chloroform	I	47,5	21,3	26,2	$1{,}10 \cdot 10^{-18}$
Kohlenstofftetrachlorid	I	28,2	28,3	—	$0{,}00 \cdot 10^{-18}$
Äthyläther	I	54,5	23,0	31,5	$1{,}22 \cdot 10^{-18}$
Jod	III	60,2	28,0	32,2	$1{,}2 \cdot 10^{-18}$
Zinnjodid	III	26,7	30	—	$0{,}00 \cdot 10^{-18}$
Silberperchlorat	III	477,0	16	461,0	$4{,}70 \cdot 10^{-18}$

b) Lösungsmittel: Kohlenstofftetrachlorid.

Molekül	Abhandlung	P_2	P_2''	$P_2' = P_2 - P_2''$	μ
Benzol	II	26,7	25,8	0,9	$0{,}06 \cdot 10^{-18}$
Toluol	II	33,7	30,3	3,4	$0{,}40 \cdot 10^{-18}$
Chloroform	II	49,8	21,3	28,5	$1{,}15 \cdot 10^{-18}$
Äthyläther	II	56,0	23,0	33,0	$1{,}24 \cdot 10^{-18}$
Methylazetat	II	78,0	18,0	60,0	$1{,}67 \cdot 10^{-18}$
Äthylazetat	II	87,0	22,2	64,8	$1{,}74 \cdot 10^{-18}$
Azeton	II	170,0	16,0	154,0	$2{,}70 \cdot 10^{-18}$
Äthylalkohol	II	73,5	16,0	57,5	$1{,}63 \cdot 10^{-18}$
iso-amyl-Alkohol	II	86,0	13,0	73,0	$1{,}85 \cdot 10^{-18}$

c) Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff.

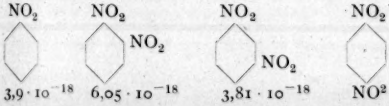
Molekül	Abhandlung	P_2	P_2''	$P_2' = P_2 - P_2''$	μ
Benzol	IV	28,5	25,8	2,7	$0{,}1 \cdot 10^{-18}$
Nitrobenzol	IV	346,0	32,0	314,0	$3{,}89 \cdot 10^{-18}$
Phenol	IV	83,6	27,5	56,1	$1{,}63 \cdot 10^{-18}$
Chlorbenzol	IV	82,5	31,0	51,5	$1{,}52 \cdot 10^{-18}$
Naphtalin	IV	54,0	43,5	10,5	$0{,}69 \cdot 10^{-18}$
Hexan	IV	31,6	29,6	2,0	$0{,}08 \cdot 10^{-18}$
Jod	IV	60,0	28,0	32,0	$1{,}2 \cdot 10^{-18}$

d) Lösungsmittel: Hexan.

Molekül	Abhandlung	P_2	P_2''	$P_2' = P_2 - P_2''$	μ
Benzol	IV	27,8	25,8	2,0	$0{,}08 \cdot 10^{-18}$
Nitrobenzol	IV	346,0	32,0	314,0	$3{,}89 \cdot 10^{-18}$
Chlorbenzol	IV	84,0	31,0	53,0	$1{,}55 \cdot 10^{-18}$
Naphtalin	IV	55,0	43,5	11,5	$0{,}72 \cdot 10^{-18}$
Schwefelkohlenstoff	IV	23,1	21,1	2,0	$0{,}08 \cdot 10^{-18}$

*) Die Werte für P_2' bis 3,0 cm³ müssen der experimentellen Fehler wegen als von 0 nicht unterscheidbar angesehen werden. Für diese Fälle ist μ nicht aus P_2' berechnet, sondern dem wahrscheinlichen Fehler nach geschätzt worden. Die größte Unsicherheit liegt im Werte von P_2''.

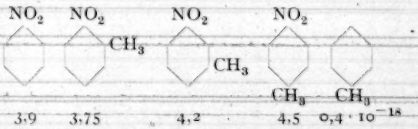
Die Größe des Dipolmomentes kann als quantitatives Maß für die Unsymmetrie gelten. Bilden wir Derivate eines symmetrischen Moleküls durch Hinzufügen eines Atomes oder einer Atomgruppe, so erhalten wir gewöhnlich ein unsymmetrisches. Die Moleküle der zweiten Gruppe sind zum großen Teil so gewählt, daß sie den Effekt des Hinzufügens von CH_3 und NO_2 zum Benzolkern zeigen. Der Effekt durch das Hinzufügen einer einzigen CH_3-Gruppe ist klein (Toluol $\mu = 0{,}40 \cdot 10^{-18}$), während der einer einzigen NO_2-Gruppe verhältnismäßig groß ist (Nitrobenzol $\mu = 3{,}9 \cdot 10^{-18}$). Wenn eine zweite gleiche Gruppe hinzugefügt wird (z. B. eine zweite CH_3-Gruppe zu Toluol), so kann das elektrische Moment zu- oder abnehmen, je nach der gegenseitigen Lage der beiden Gruppen. Bei o-Xylol ist der Effekt additiv, und die zwei Gruppen erzeugen daher ein größeres elektrisches Moment ($0{,}52 \cdot 10^{-18}$). Befindet sich die zweite CH_3-Gruppe in Parastellung zur ersten, so resultiert ein symmetrisches Molekül (p-Xylol). Genau das gleiche kann man im Falle des Dinitrobenzols sehen, bei dem das Moment vom Werte $\mu = 6{,}05 \cdot 10^{-18}$ für die Orthoverbindung auf $\mu = 3{,}81 \cdot 10^{-18}$ für die Metaverbindung und auf einen von o nicht zu unterscheidenden Wert für die Paraverbindung heruntergeht. Dies ist ein zweites Beispiel für die Entstehung eines symmetrischen Moleküls bei Hinzufügen von zwei gleichen Gruppen*).



Die Tatsache, daß p-Xylol und p-Dinitrobenzol symmetrische Moleküle bilden, kann nicht als Beweis für eine spezielle Gestalt des Benzolkerns angesehen werden, denn ohne Unterschied, ob die C-Atome in einer Ebene oder räumlich angeordnet sind, muß in jedem Falle ein Moment o folgen. Es ist dies leicht ersichtlich bei der Betrachtung der hier gegebenen Diagramme für die zwei Anordnungen. Bei der zweiten Anordnung ist die erste Gruppe in der Ebene 1—3—5, während die zweite in der Ebene 2—4—6 liegt.

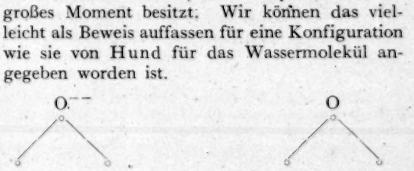
*) Weitere Beispiele wurden von Errera und Smyth und Morgan gegeben, die in Arbeit 7, V) diskutiert wurden.

Aus dem Wert von Nitrotoluol ist klar zu ersehen, daß die CH_3-Gruppe eine Art elektrischen Effekt gibt, während die NO_2-Gruppe die entgegengesetzte Art gibt. Im Falle der Orthoverbindung ist der Einfluß der NO_2-Gruppe teilweise aufgehoben durch die nahe Nachbarschaft der CH_3-Gruppe, so daß das Moment $\mu = 3{,}75 \cdot 10^{-18}$ kleiner ist, als das von Mononitrobenzol. Beim Wandern der CH_3-Gruppe durch die Meta- in die Paralage wächst das elektrische Moment.



Der Wert des Momentes für p-Nitrotuol ist ungefähr die Summe der Effekte einer einzelnen NO_2-Gruppe ($\mu = 3{,}9 \cdot 10^{-18}$) und einer einzelnen CH_3-Gruppe ($\mu = 0{,}40 \cdot 10^{-18}$), wenn man beachtet, daß sie in entgegengesetzter Richtung wirken.

Interessant ist es, daß Äthyläther ein so großes Moment besitzt. Wir können das vielleicht als Beweis auffassen für eine Konfiguration wie sie von Hund für das Wassermolekül angegeben worden ist.



(Der angegebene Wert für das Dipolmoment des Wassermoleküls ist den Messungen von Jona[5]) entnommen.)

Die elektrischen Momente zweier Alkohole (Äthyl und iso-amyl) zweier Acetate (Methyl und Äthyl) und von Aceton sind auch in der Tabelle angegeben. Auf Grund der Größe dieser Momente kann man auf mögliche Konfigurationen der Moleküle schließen.

Die Moleküle dieser zweiten Gruppe sind in der Chemie als typisch polare Substanzen bekannt. Der wichtigste Punkt bei der Bestimmung der elektrischen Momente dieser und auch anderer Substanzen scheint mir die Tatsache, daß damit die Anwendbarkeit einer einfachen Methode zur Bestimmung eines quantitativen Maßes für die elektrische Dissymmetrie der Moleküle bewiesen wurde. Die experimentelle Arbeit besteht nur in der Messung von DK und Dichte eines binären Systems, dessen eine Komponente nichtpolarer Natur ist.

Tabelle III.

Molekül	Lösungsmittel	P_2	P_2''	$P_2' = P_2 - P_2''$	μ
Benzol	CCl_4	26,7	25,8	0,9	$0{,}06 \cdot 10^{-18}$
	CS_2	28,5	25,8	2,7	$0{,}10 \cdot 10^{-18}$
	C_6H_{14}	27,8	25,8	2,0	$0{,}08 \cdot 10^{-18}$
Nitrobenzol	C_6H_6	348	32,0	316	$3{,}90 \cdot 10^{-18}$
	CS_2	346	32,0	314	$3{,}89 \cdot 10^{-18}$
	C_6H_{14}	346	32,0	314	$3{,}89 \cdot 10^{-18}$
Chlorbenzol	C_6H_6	82,0	31,0	51,0	$1{,}52 \cdot 10^{-18}$
	CS_2	82,5	31,0	51,5	$1{,}52 \cdot 11^{-18}$
	C_6H_{14}	84,0	31,0	53,0	$1{,}55 \cdot 10^{-18}$
Naphtalin	CS_2	54,0	43,5	10,5	$0{,}69 \cdot 10^{-18}$
	C_6H_{14}	55,0	43,5	11,5	$0{,}72 \cdot 10^{-18}$
Äthyläther	C_6H_6	54,5	23,0	31,5	$1{,}22 \cdot 10^{-18}$
	CCl_4	56,0	23,0	33,0	$1{,}24 \cdot 10^{-18}$

Die Moleküle der dritten Gruppe müssen erst in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen gemessen werden, bevor man endgültige Schlüsse auf ihren Dipolcharakter ziehen darf. Der Wert $\mu = 1{,}08 \cdot 10^{-18}$ für 1—3—5 Trinitrobenzol ist sicher von 0 verschieden; in diesem Falle würden wir also dem Molekül ein Moment zuschreiben müssen. Das würde auf eine räumliche Anordnung der Kohlenstoffatome im Benzolkern führen, bei der die C-Atome abwechselnd in zwei Ebenen übereinander liegen würden. Höjendahl[9]) fand ein Moment $0{,}3 \cdot 10^{-18}$ für 1—3—5 Tribrombenzol, einen Wert, den er jedoch als von 0 nicht unterscheidbar angibt. Es ist klar, daß nur genaue experimentelle Ergebnisse eine definitive Einordnung dieser und ähnlicher dreifach substituierter Benzolverbindungen ermöglichen können.

Naphtalin wurde in zwei Lösungsmitteln, CS_2 und Hexan, untersucht, mit dem interessanten Ergebnis, daß seine Molekularpolarisation in unendlich verdünnter Lösung in beiden Fällen praktisch die gleiche ist. Aus der für dieses Molekül angegebenen Struktur konnte kaum auf einen Dipolcharakter geschlossen werden, wie ihn unsere Resultate zeigen. Es wäre daher wünschenswert, diese Messungen noch durch solche bei verschiedenen Temperaturen zu ergänzen.

Die Schwierigkeit im Falle des Jodmoleküls liegt in den chemischen Veränderungen, die allenfalls beim Lösen auftreten können. Bis heute wurden nur zwei Lösungsmittel, Benzol und Schwefelkohlenstoff verwendet. Auch in diesem Falle wäre es erwünscht, mehrere Lösungsmittel und Temperaturen zu benutzen, bevor wir dem Molekül ein Moment mit Bestimmtheit zuschreiben können. Der Wert für das Dipolmoment, wie er hier gefunden wurde, ist größer als man erwartet hätte. Gase wie Wasserstoff und Stickstoff bilden symmetrische Moleküle, und man hätte erwarten können, daß auch Moleküle wie Chlor, Brom und Jod sich ähnlich verhalten würden. Lewis[10]) hat jedoch abgeleitet, daß ein solches Molekül in der einen oder anderen Richtung elektrisch unsymmetrisch werden und daher zu einem festen Moment Anlaß geben kann. Darauf weist auch die Tatsache hin, daß Jod in der Chemie eine zweideutige Rolle spielt, indem es oft als positives Ion, oft aber als negatives erscheint.

Die hier gegebenen Werte sind noch von einem anderen Gesichtspunkte aus von Interesse. Sie zeigen, daß die Molekularpolarisation eines gelösten Moleküls (vielleicht mit Ausnahme des Benzols) unabhängig ist vom dipolfreien Lösungsmittel. Diese Tatsache ist durch Tabelle III besonders herausgehoben worden.

Man hätte vielleicht erwarten können, daß mit Veränderung der DK des Lösungsmittels sich auch die Molekularpolarisation des gelösten Moleküls und damit sein Moment ändern würde. Um dieses nachzuweisen, müßten die Experimente mit viel größerer Genauigkeit, als das hier geschehen ist, ausgeführt werden. Die Genauigkeit der hier mitgeteilten Messungen ist für den größten Teil größer als 0,2 Proz. Ausnahmen davon sind in den Arbeiten[7]) mitgeteilt.

IV. Weitere Probleme.

Wenn auch ein großer Fortschritt in der Bestimmung und Verwertung der elektrischen Momente verschiedenster gelöster Moleküle gemacht worden ist, so bleiben uns doch noch eine ganze Reihe wichtiger Probleme übrig. Um die weitere Anwendungsmöglichkeit analoger Methoden wie die hier beschriebene klarzulegen, möchte ich einige, mir besonders wichtig erscheinende Probleme, erwähnen.

In einer Reihe von Fällen kann die durch Röntgenstrahlen im festen Körper gefundene

9) Höjendahl, Nature **117**, 892, 1926.

10) Lewis, „Valence and the Structure of Atoms and Molecules". Chemical Catalog Company, New York, 1923, p. 83.

Struktur mit der im gelösten Zustande, d. h. wenn jedes Molekül vollständig von nichtpolaren Molekülen umgeben ist, verglichen werden. Es ist z. B. eine offene Frage, ob die C-Atome in Ringverbindungen ähnlich wie im Graphitkristall in einer Ebene liegen, oder ob sie räumlich angeordnet sind, analog dem Diamanten. Bragg[11]) gelangte durch molekular- und kristallsymmetrische Betrachtungen zu der Auffassung, daß die C-Atome im Benzolring räumlich angeordnet sein müssen. Diese Ansicht steht aber im Widerspruch zu den Schlußfolgerungen, die Pauling[12]) auf Grund der Elektronenbahnen und der Valenz in der Bohrschen Theorie gezogen hat. Diese Frage nach der Struktur des Benzols ist auch für den flüssigen Aggregatzustand noch offen und wird vielleicht beantwortet werden können, sobald genügend Werte der elektrischen Momente von Substanzen wie 1—3—5 Tribrombenzol oder 1—3—5 Trinitrobenzol vorliegen.

Auch glaube ich, daß die Kenntnis der elektrischen Momente für die Untersuchung der Löslichkeiten, wie sie von Hildebrand und seinen Mitarbeitern[13]) gefunden worden sind, nützlich sein werden. Die Löslichkeiten gewisser Substanzen, wie sie zum Teil in Tabelle II gegeben wurden, folgen, wie Hildebrand zeigte, gewissen Gesetzmäßigkeiten, besonders was ihren Zusammenhang mit dem inneren Druck anbelangt, wenn auch viele Ausnahmen bekannt sind. Wenn genügend Werte für die DK solcher Lösungen vorliegen, die Momente somit bestimmt werden können, ist es vielleicht möglich, die Unregelmäßigkeiten in dieser und ähnlichen Gesetzmäßigkeiten zu erklären.

Interessant ist es auch, die Werte für die elektrischen Momente, wie sie aus Untersuchungen über den Temperaturkoeffizient der DK von Gasen gefunden worden sind, mit den hier berechneten zu vergleichen. Soweit man bei der kleinen Zahl der zur Verfügung stehenden Resultate Schlüsse ziehen kann, scheint es, daß, während bei einigen Substanzen gute Übereinstimmung zwischen diesen zwei Werten besteht, bei einigen anderen das im gasförmigen Zustande gefundene Moment wesentlich kleiner ist, als das aus der Flüssigkeit berechnete. Sänger[14]) hat diese Frage kurz behandelt.

Die hier angedeuteten Probleme werden zur Zeit im Physikalischen Institut der Universität Leipzig und im „Laboratory of Physical Chemistry of the University of Wisconsin" weitergeführt. Zum Schlusse erlaube ich mir noch, Herrn Prof. P. Debye, auf dessen Anregung dieser Artikel entstanden ist, für das Interesse an der Arbeit und die vielen Anregungen herzlichst zu danken.

11) Bragg and Bragg, „X-Rays and Crystal Structure", 4th Edition, G. Bell & Sons, London 1924.

12) Pauling, Jour. Amer. Chem. Soc. **48**, 1132, 1926.

13) Hildebrand, „Solubility". Chemical Catalog Co., New York 1924.

14) Sänger, Physik. Zeitschr. **28**, 455, 1927.

V. Zusammenfassung.

1. Es wird eine Anwendung der von Debye erweiterten Clausius-Mosottischen Beziehung auf die Berechnung von elektrischen Momenten aus der DK und der Dichte von geeignet gewählten binären Flüssigkeitsgemischen besprochen.

2. Die elektrischen Momente einer Reihe gelöster Moleküle, entnommen früheren Arbeiten im Journ. of the Amer. Chem. Soc., werden in Tabellenform gegeben.

3. Diese Moleküle werden in zwei Gruppen eingeteilt, je nachdem man sie als polar oder dipolfrei ansehen muß. In einer dritten Gruppe stehen die Moleküle, bei denen die Existenz eines Dipolmomentes bis heute noch nicht sichergestellt ist.

4. Es wird an Hand einer Tabelle gezeigt, daß innerhalb der experimentellen Fehler die Molekularpolarisation und damit das elektrische Moment eines gelösten Moleküls vom dipolfreien Lösungsmittel unabhängig ist.

5. Es wird darauf hingewiesen, daß das so bestimmte Dipolmoment ein quantitatives Maß für die Polarität des Moleküls liefert.

6. Es wird auf die Bedeutung solcher Messungen von Dipolmomenten für verschiedene Gebiete der Physik und Chemie hingewiesen.

Leipzig, Phys. Inst. d. Univers., Januar 1928.

(Eingegangen 15. Februar 1928.)

Ein Versuch der Ableitung des Maxwellschen Verteilungsgesetzes auf thermodynamischem Wege.

Von A. Schükarew.

Das Gesetz der Verteilung der kinetischen Energie oder der Geschwindigkeiten auf die Gasmoleküle schreibt man gewöhnlich wie:

$$n = \frac{4}{\sqrt{\pi}} N (km)^{3/2} v^2 e^{-km v^2} = A N v^2 e^{-k^1 v^2},$$

wo n die Zahl der Moleküle ist, welche die Geschwindigkeit v besitzen. Seine Ableitung, welche von Maxwell selbst gegeben ist, und welche in verschiedenen Lehrbüchern sich wiederholt, gründet sich auf die Sätze der Wahrscheinlichkeitsrechnung. Diese Ableitung ist viel von

J. v. Kries[1]) und Czuber kritisiert, und enthält einige Voraussetzungen, besonders die, daß die Wahrscheinlichkeit des Vorkommens der Geschwindigkeit, welche zwischen v und $v + dv$ liegt, Funktion der Geschwindigkeit selbst ist, also von v selbst abhängt. Dieser Satz ist vollkommen gleich der Voraussetzung, daß die Verteilung der Geschwindigkeiten auf die Moleküle von vornherein unregelmäßig ist, und daß gewisse Anhäufung der mittleren Geschwindigkeiten existiert (oder daß nicht alle Werte der Geschwindigkeit gleich wahrscheinlich sind). Man muß das erwarten, da man aus Nichts durch rein mathematische Deduktion kein Naturgesetz ableiten kann.

Das Maxwellsche Verteilungsgesetz rechtfertigt sich experimentell; es muß darum einen physikalischen Grund besitzen. Folgende kleine Notiz stellt einen Versuch dar, solche Gründe in der Thermodynamik zu finden.

Setzen wir an, daß ein Gasvolumen V, welches bei dem Druck P und Temperatur T N Gasmoleküle enthält, nur aus zwei Sorten von Molekülen besteht, welche die Geschwindigkeiten v_1 und v_2 haben. Sie sind im Gleichgewicht. Man kann dieses Gleichgewicht wie ein Gleichgewicht zwischen zwei chemischen Isomeren betrachten, deren Konzentrationen C_{v_1} und C_{v_2} sind. Dieses Gleichgewicht stellt sich bekanntlich durch die Gleichung dar

$$\frac{C_{v_1}}{C_{v_2}} = \text{const} = K. \tag{1}$$

Man kann jetzt unsere Voraussetzung fallen lassen und annehmen, daß unser Gasgemisch aus einer Reihe von Molekülsorten besteht, die die Geschwindigkeiten $v_1, v_2, v_3, v_4 \ldots$ und in den Konzentrationen C_{v_1}, C_{v_2}, $C_{v_3} \ldots$ vorhanden sind. Man muß dann analoge Gleichungen für jedes Paar von Molekülsorten schreiben.

Die Abhängigkeit der Gleichung (1) von der Temperatur stellt sich durch die Gleichung

$$\frac{d(\lg K)}{dT} = \frac{Q}{RT^2} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2} \tag{2}$$

dar, welche man durch Kombination mit (1) in

$$\frac{d \lg C_{v_1}}{dT} - \frac{d \lg C_{v_2}}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} - \frac{E_2}{RT^2}$$

umschreiben kann.

1) Die Prinzipien der Wahrscheinlichkeitsrechnung. 1886, S. 202.

Man kann nun diese letzte Gleichung als Differenz zweier Gleichungen

$$\frac{d \lg C_{v_1}}{dT} = \frac{E_1}{RT^2}$$

$$\frac{d \lg C_{v_2}}{dT} = \frac{E_2}{RT^2}$$

betrachten, und analoge Gleichungen für jede beliebige C_{v_n} schreiben

$$\frac{d \lg C_{v_n}}{dT} = \frac{E_n}{RT^2}. \tag{3}$$

Streng genommen, kann jede von diesen Gleichungen eine universale Konstante K enthalten, welche von C, T und E unabhängig ist. Wir können aber vorläufig voraussetzen, daß diese Konstante gleich 0 ist. Die Integration der Gleichung (3) gibt

$$\lg C_{v_n} = \lg \frac{n}{V} = -\frac{E_n}{RT} + \text{const}; \quad \frac{n}{V} = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

wo n die Zahl der Moleküle darstellt, die die Geschwindigkeit v_n besitzen.

Dividiert man E und R durch N und bezeichnet

$$\frac{E}{N} = e_n; \quad \frac{R}{N} = k,$$

so bekommt man

$$n = Ae^{-\frac{e_n}{kT}} \cdot V.$$

Dann sind

$$PV = \tfrac{1}{3} N m v^2; \; e_n = \frac{m v^2}{2},$$

woraus

$$n = A \frac{Nm}{3P} v^2 e^{-\frac{m v^2}{2kT}},$$

setzt man $\frac{m}{3P} = K$ bei konstantem Druck, und $\frac{m v^2}{2kT} = k$ bei konstanter Temperatur, so bekommt man leicht

$$n = KN v^2 e^{-kv^2}$$

oder

$$\frac{n}{N} = K v^2 e^{-kv^2},$$

wo $\frac{n}{N}$ die sog. Wahrscheinlichkeit des Auftretens der Moleküle mit der Geschwindigkeit v ist.

Charkow (Ukraine), Polytechnisches Institut, November 1927.

(Eingegangen 12. Dezember 1927.)

BESPRECHUNGEN.

M. Lindow, Numerische Infinitesimalrechnung. Gr. 8°. VIII u. 176 S. Mit 17 Fig. Berlin u. Bonn, F. Dümmler. 1928. M. 15.—.

Das Buch behandelt Interpolationsrechnung (1. Kap.), numerische Differentiation (2. Kap.), numerische Integration (3. Kap.) und gibt schließlich die numerische Behandlung der Differentialgleichungen mit besonderer Berücksichtigung des Dreikörperproblems (4. Kap.). Besonders wertvoll und zu begrüßen ist es, daß die vorgetragenen Theorien jeweils durch zahlreiche durchgerechnete numerische Beispiele illustriert werden; ferner daß die in der Astronomie verwendeten Näherungsmethoden besondere Berücksichtigung finden, wie es denn der Verfasser im Vorwort als seine Absicht bezeichnet, diese Methoden aus ihrer Verbindung mit ganz speziellen Problemen zu lösen und weitere Kreise auf ihre allgemeine Verwendbarkeit aufmerksam zu machen. Das Werk kann dem Physiker, der sich ja vor allem für die „mathematische Exekutive" interessiert, nur bestens empfohlen werden. — Für eine Neuauflage möchte hier dem dringenden Wunsche zum wenigsten nach einem Hinweise auf die Bedeutung der Fehlerabschätzung Ausdruck gegeben werden. Gewiß ist für die Anwendungen eine Fehlerabschätzung belanglos, soweit es sich darum handelt, für irgendwelche (theoretisch oder empirisch gewonnene) Funktionen (bzw. Integrale aus ihnen usw.) näherungsweise Darstellungen (bzw. Näherungswerte) zu gewinnen, die hinterher an der Erfahrung auf ihre Brauchbarkeit geprüft werden. Gewiß wird der erfahrene Rechner kaum jemals im Zweifel sein über die Genauigkeit seiner Rechnung auch ohne daß er Fehlerabschätzungen vornimmt; er verläßt sich auf seinen Instinkt und findet dessen Zuverlässigkeit durch die Erfahrung in der Regel bestätigt. Trotzdem erfordert wohl schon die Rücksicht auf den Leser, der sich erst als Rechner ausbilden will, mindestens eine, wenn auch nur kurze, prinzipielle Konstatierung, daß die Fehlerabschätzung vom Standpunkte der reinen Mathematik notwendig ist, daß und inwiefern hingegen sie vom Standpunkte der Praxis überflüssig sein kann. Wenn im vorliegenden Buche z. B. vielfach den berechneten „Näherungswerten" die „genauen" Werte zum Vergleich gegenübergestellt werden (vgl. z. B. S. 58), so wird doch erst durch den gewünschten Hinweis der Sinn dieser Gegenüberstellung als einer empirischen (nicht logischen, d. h. mathematischen) Rechtfertigung der betr. „Näherungsmethode" völlig klar. Übrigens ließe sich recht wohl der Fall denken, daß auch in der Praxis eine Fehlerabschätzung erforderlich wird. Haupt.

F. Prášil, Technische Hydrodynamik. 2., umgearbeitete und vermehrte Auflage. Gr. 8°. IX u. 303 Seiten. Mit 109 Abbildungen. Berlin, J. Springer. 1926. Geb. M. 24.—.

Prášils Technische Hydrodynamik erschien in 1. Auflage 1913 und stellte im wesentlichen eine Zusammenfassung eigener Arbeiten des Verfassers dar, die darauf hinzielten, der theoretischen Hydrodynamik mehr Eingang in die Kreise der Ingenieure zu verschaffen und gleichzeitig brauchbare graphische Methoden zur Darstellung von Störungsformen zu schaffen. Der Verfasser hat sich damit ein unbestreitbares Verdienst erworben, und das Notwendigwerden der vorliegenden neuen Auflage beweist, daß seinen Bemühungen der Erfolg nicht versagt geblieben ist. Das Physikalische tritt gegenüber den genannten Bestrebungen naturgemäß in den Hintergrund. Jedoch hat der Verfasser auch ihm durch allerlei Strömungsaufnahmen Rechnung getragen, die in guter Reproduktion wiedergegeben sind. Von mehr formal theoretischem Interesse ist noch eine Entwicklung des Verfassers, die von der Annahme ausgeht, daß bei jeder Strömungsform die Dissipation zu einem Minimum wird, und so zu Ergebnissen gelangt, die den formalen Anschluß an die empirischen Widerstandsgesetze (z. B. von Blasius) gestatten. So findet auch der mit irgendwelchen Strömungsproblemen beschäftigte Physiker vielerlei Interessantes. Für den Anfänger ist besonders nützlich der häufig vorhandene Hinweis auf Stellen der Lehrbuchliteratur. L. Schiller.

A. Haas, Atomtheorie in elementarer Darstellung. Gr. 8°. VIII u. 204 S. Mit 56 Fig. Berlin u. Leipzig, W. de Gruyter & Co. 1924. Geh. M. 5.40, geb. M. 6.80.

Bei der Abfassung dieses Büchleins, das aus Vorlesungen an der Universität Wien hervorgegangen ist, hatte sich der Verf. das Ziel gesetzt, die Grundideen und die wichtigsten Ergebnisse der modernen Atomtheorie übersichtlich in elementarer Weise darzustellen. Man darf getrost behaupten, daß dieses Ziel voll und ganz erreicht worden ist. Es wird ein Minimum an mathematischen und physikalischen Kenntnissen beim Leser vorausgesetzt, so daß sich jeder einigermaßen vorgebildete Nicht-Physiker ein klares Bild von den Methoden und den Errungenschaften der modernen Atomphysik machen kann. Ein Anhang bringt eine kurze Zusammenfassung des Inhalts der einzelnen Paragraphen, die vielleicht zweckmäßiger jedem Paragraphen im Text vorangestellt werden könnte; ferner finden sich im Anhang eine Übersicht über die häufigsten Bezeichnungen, eine Zusammenstellung der Werte der universellen Konstanten der Atomphysik, eine chronologische Übersicht sowie ein Namen- und ein Sachregister. Harry Schmidt.

J. Salpeter, Einführung in die höhere Mathematik. 3., verbesserte Auflage. Gr. 8°. X u. 387 S. Mit 154 Fig. Jena, G. Fischer. 1926. M. 16.—, geb. M. 18.—.

Die vorliegende 3. Auflage des Buches weist gegenüber der 2. Auflage keine wesentlichen Änderungen auf. Hervorzuheben ist an Vorzügen des Buches: Die stete und enge Bezugnahme auf die Probleme der Naturwissenschaften (unter anderm wird der 2. Hauptsatz der Thermodynamik ausführlich besprochen), ferner die leichtverständliche Darstellung, bei welcher doch die nötige Exaktheit gewahrt ist (es ist jeweils ausdrücklich angegeben, wann ein Satz nicht rein arithmetisch bewiesen, sondern aus der „Anschauung" entnommen wird). Vielleicht wäre es zweckmäßig, den Funktionsbegriff (der auf den Zuordnungsbegriff gegründet wird) gleich so zu formulieren, daß auch die empirisch gegebenen Funktionen mit einbezogen sind, was durch Verwendung

des (auch theoretisch wichtigen) Begriffes „Definitionsbereich" bekanntlich ohne weiteres erreicht wird. Die Beweise der Kettenregel (S. 62) und des 2. Satzes von L'Hospital (S. 148/49) bedürfen der Verbesserung; doch fällt dies nicht ins Gewicht gegenüber den sonstigen Vorzügen des Buches, welches für den Physiker zur Einführung sehr geeignet ist.

Haupt.

M. Pasch, Vorlesungen über neuere Geometrie. Zweite Auflage. (Sammlung „Grundlehren der math. Wiss. in Einzeldarstellungen mit besonderer Berücksichtigung der Anwendungsgebiete" Bd. 23.) Mit einem Anhang: Die Grundlegung der Geometrie in historischer Entwicklung von M. Dehn. Gr. 8°. X u. 275 S. Mit 115 Abbildungen. Berlin, Jul. Springer. 1926. M. 16.50, in Lw. M. 18.—.

Die angezeigten „Vorlesungen" von Pasch bilden bekanntlich einen Markstein in der Forschung über die Grundlagen der Geometrie, insofern in ihnen erstmals ein vollständiges Axiomensystem für die Elementargeometrie aufgestellt wurde. Der vorliegende Neudruck ist daher freudig zu begrüßen, zumal der Verfasser verschiedene Vereinfachungen und Ergänzungen eingearbeitet hat (ohne aber das Buch im wesentlichen zu ändern). Der neu hinzugekommene Anhang von M. Dehn gibt einen ausgezeichneten Überblick über die wichtigsten in Frage kommenden Probleme und ihre Behandlung. Das Buch, welches naturgemäß in erster Linie für den Mathematiker wichtig ist, wird auch dem theoretisch interessierten Physiker vieles bieten; wir denken dabei etwa an Erörterungen über den empirischen Ursprung geometrischer Begriffe, oder an die Möglichkeit, sich an Hand des Anhanges über die Grundlegung der Geometrie rasch zu orientieren. Haupt.

A. Föppl, Vorlesungen über technische Mechanik. III. Bd. Festigkeitslehre. 10. Aufl. Gr. 8°. XIV u. 451 S. Mit 114 Fig. Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner. 1927. Geb. M. 16.60.

Wenn ein Lehrbuch, wie das vorliegende, in zwanzig Jahren zehn Auflagen erlebt, so ist der Referent der Pflicht enthoben, ein Werturteil abzugeben; denn das Buch hat den glänzendsten Experimentalbeweis für seine Brauchbarkeit selbst geliefert. Nachdem es von der vierten bis zur neunten Auflage keinerlei nennenswerten Änderungen erfahren hatte, ist nun die zehnte Auflage nach dem Tode des Verfassers von dessem Sohn O. Föppl sorgfältig überarbeitet worden. Der neue Bearbeiter hat vor allem die im Mittelpunkt seiner eigenen Forschungen stehenden Ergebnisse der dynamischen Festigkeitsuntersuchungen in das Buch aufgenommen. Da über diese Arbeiten die Aussprache noch keineswegs abgeschlossen ist, so wird wahrscheinlich von mancher Seite bezweifelt werden, ob die Ergebnisse jetzt schon lehrbuchreif sind. Auf alle Fälle bildet diese wohl bewußt einseitige, aber mustergültig klare zusammenfassende Darstellung eine brauchbare Grundlage für die weiteren Debatten. Von den vielen kleinen Verbesserungen, welche alle die technische Einstellung des Bearbeiters zeigen, erwähne ich die Neugestaltung der Theorie des Zughakens: diese hatte der frühere Verfasser nur mit formellem Protest gegen ihre Richtigkeit aufgenommen; sie wird jetzt wesentlich überzeugender dargestellt und auf ihre Anwendbarkeit hin geprüft. Im übrigen ist die sehr bewährte Gesamtanlage des Buches die alte geblieben.

R. Grammel.

W. König, Grundzüge der Meteorologie. (Mathematisch-Physikalische Bibliothek, Bd. 70.) Kl. 8°. 54 S. Mit 3 Tafeln u. 12 Fig. Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner. 1927. M. 1.20.

Es ist sicher keine leichte Aufgabe gewesen, in dem knappen Rahmen von 54 kleinen Oktavseiten eine Übersicht über das gesamte Gebiet der Meteorologie zu geben und man muß die von W. König hier gefundene Lösung mit Recht anerkennen. Die ersten fünf Kapitel befassen sich mit der Allgemeinen Meteorologie, d. i. der Anwendung der Physik auf die Erscheinungen im Luftmeer, die beiden folgenden in der Klimatologie mit dem mittleren Zustand der Atmosphäre und in der Witterungskunde mit dem Einzelvorgang. Die beiden letzten Abschnitte geben eine kurze Beschreibung der meteorologischen Instrumente und der Beobachtungsmethoden. Das Heftchen wendet sich an einen großen Leserkreis und es ist ihm weiteste Verbreitung zu wünschen, da es ganz besonders geeignet erscheint, den Fernstehenden einen ersten Begriff von unserer Wissenschaft zu geben und zum weiteren Studium anzuregen.

Peregrin Zistler.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität München Dr. Erich Lange für physikalische Chemie.

Ernannt: An der Universität Helsingfors Dr. I. O. Palmén zum Dozenten für organische Chemie und E. S. Tomula zum Dozenten für analytische Chemie.

Neuer Lehrauftrag: Der ord. Professor der Chemie an der Forstakademie Hann.-Münden Dr. Edgar Wedekind für Magnetochemie an der Universität Göttingen.

Gesuche.

PHYSIKER
resp
Physiko-Chemiker
zu sofort gesucht
in wissenschaftliches Institut. Gehalt RM 300.—
Angebote mit Lebenslauf, Zeugnisabschriften unter Ph. 258.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.